



Termikus reakciók vizsgálata arany nanorészecskéket tartalmazó katalizátorokon

Ph.D. értekezés

Gazsi Andrea

Témavezető:
Prof. Solymosi Frigyes
professzor emeritus

Kémia Doktori Iskola

Szegedi Tudományegyetem
Természettudományi és Informatikai Kar
Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék

2015

Szeged

TARTALOMJEGYZÉK

1. Bevezetés	5
2. Irodalmi áttekintés	7
2.1. Hidrogén energia	7
2.2. Az arany katalitikus tulajdonságai	8
2.3. Szerves vegyületek katalitikus bontása (metanol, etanol, DME, hangyasav)	9
3. Célkitűzés	12
4. Kísérleti körülmények	14
4.1. A mérések anyagszükséglete	14
4.1.1. A katalizátor előállításához használt anyagok	14
4.1.2. Katalizátorok előállítása	14
4.1.3. A kísérletekhez használt reaktánsok	15
4.2. Vizsgálati módszerek	16
4.2.1. Katalizátorok karakterizálása	16
4.2.1.1. TEM	16
4.2.1.2. XPS	16
4.2.1.3. XRD	16
4.2.2. IR	16
4.2.3. Gáz-kromatográffal vizsgált reakciók	18
4.2.3.1. Termikus mérések	18
4.2.3.2. Reformálási reakciók	19
4.2.3.3. Hőmérsékletprogramozott deszorpció TPD	20
4.2.3.4. Hőmérsékletprogramozott redukció TPR	20
4.2.3.5. Kinetikai mérések	20
4.2.3.5.1. A reakció hőmérsékletfüggése (aktiválási energia meghatározás)	20
4.2.3.5.2. A reakció nyomásfüggése (rendűség meghatározás)	20
4.3. Számítási módok	22
5. Mérési eredmények bemutatása és értelmezése	25
5.1. Katalizátorok jellemzése	25
5.1.1. TEM felvételek	25
5.1.2. Diszperzitások meghatározása	29
5.1.3. Au minták XPS jellemzése	29
5.2. Reaktánsok katalitikus bontása és reformálása	31
5.2.1. Metanol vizsgálata	31

5.2.1.1. Infravörös spektroszkópiás mérések.....	31
5.2.1.2. Hőmérséklet programozott deszorpció mérések (TPD)	33
5.2.1.3. Metanol bomlása	34
5.2.1.4. Metanol reformálása	37
5.2.1.5. In situ FTIR vizsgálatok.....	38
5.2.1.6. Eredmények értelmezése	40
5.2.1.7. Főbb konklúziók	43
5.2.2. Etanol vizsgálata.....	44
5.2.2.1. Infravörös spektroszkópiás mérések.....	44
5.2.2.2. Hőmérséklet programozott deszorpció	46
5.2.2.3. Etanol bomlása.....	47
5.2.2.4. In situ FTIR tanulmány.....	50
5.2.2.5. A katalizátorok XPS vizsgálata a reakció folyamán	51
5.2.2.6. TPR mérések	52
5.2.2.7. Eredmények értelmezése	53
5.2.2.8. Főbb konklúziók	57
5.2.3. Dimetil-éter vizsgálata	58
5.2.3.1. Infravörös spektroszkópiás mérések.....	58
5.2.3.2. Hőmérséklet programozott deszorpció	60
5.2.3.3. Katalitikus vizsgálatok.....	61
5.2.3.4. TPR mérések	65
5.2.3.5. Eredmények értelmezése	66
5.2.3.6. Főbb konklúziók	69
5.2.4. Hangyasav vizsgálata.....	70
5.2.4.1. Infravörös spektroszkópiás mérések.....	70
5.2.4.2. Hőmérséklet programozott deszorpció	72
5.2.4.3. Katalitikus mérések	73
5.2.4.4. Hangyasav reformálása.....	78
5.2.4.5. Eredmények értelmezése	79
5.2.4.6. Főbb konklúziók	84
6. Összefoglalás.....	85
7. Summary	90
8. Irodalmi hivatkozások.....	94
9. Publikációs lista.....	99
10. Köszönetnyilvánítás.....	103

Alkalmazott rövidítések, jelölések jegyzéke

ICP-AES: induktív csatolású plazma atomemissziós spektrometria

DME: dimetil-éter

TEM: transzmissziós elektronmikroszkópia

XPS: röntgenfotoelektron spektroszkópia

XRD: röntgendiffrakció

BET: Brunauer, Emmett és Teller

IR: infravörös spektroszkópia

FTIR: Fourier transzformációs infravörös spektroszkópia

GC: gáz-kromatográf

GC-MS: gáz-kromatográfal kombinált tömegspektroszkópia

TC: vezetőképességi detektor

FID: lángionizációs detektor

TPR: hőmérséklet programozott redukció

TPD: hőmérséklet programozott deszorpció

T_P: csúcshőmérséklet

T_R: redukció hőmérséklete

TOF: turnover frequency

E_a: aktiválási energia

1. Bevezetés

Míg a 19. században a heterogén katalízis inkább csak kuriózumnak számított, mára olyan nagyságúra nőtte ki magát, hogy nélkülözhetetlenné vált a mindennapi életünkben. Nincs olyan ipari folyamat, amelyben ne kapna jelentős szerepet a katalízis. Számos észrevétel, kísérlet és szabadalom született a katalizátorok hatásának tanulmányozása során, amelyet elsőként 1836-ban J. J. Berzelius az alábbiak szerint összegzett:

„Ezért ezt az anyagok katalitikus erejének fogom nevezni, és a bomlást, amely ennek az erőnek a következtében létrejön, katalízisnek [...]. A katalitikus erő ténylegesen azt jelenti, hogy az anyagok pusztán jelenlétük és nem saját affinitásuk következtében képesek az adott hőmérsékleten szunnyadó affinitásokat feléleszteni.” A tudomány fejlődésének következtében a definíció mai megfogalmazása: A katalizátor olyan anyag, amely megnöveli valamely kémiai rendszer egyensúlyi helyzetéhez vezető sebességet anélkül, hogy a folyamatban elhasználna¹.

A technológia fejlődésének egyik elengedhetetlen lépése a katalizátorok alkalmazása és azok folyamatos fejlesztése. Pár évtizede az ipari folyamatok fő célja a lehető legmagasabb konverzió elérése volt, míg ma a katalízis legfontosabb feladata a magas szelektivitás; hiszen sok esetben a képződött melléktermékeknek számos negatív hatása lehet: nem költséghatékony a képződésük, ha nem használhatók fel egyéb célra, elválasztásuk a fő terméktől további nehézséget okoz, jelenlétük az alkalmazott katalizátor aktivitásának csökkenéséhez vagy lemergeződéséhez vezethet valamint a környezetre is káros hatással lehet. A jelen kor ipari katalizátorokkal szemben támasztott követelményei, hogy nagy hatásfokkal működjenek, jelentősen növeljék a kívánt reakció sebességét, legyenek olcsók és hosszabb idő után se veszítsék el aktivitásukat.

A katalizátorok ezen tulajdonságainak felerősítésében alapvető szerepet játszik az ún. hordozók alkalmazása. A hordozók az aktív részecskék váz-, kötő- és stabilizáló anyagai. Katalitikus aktivitásuk általában kicsi (bár jelenlétük befolyásolhatja a katalitikus tulajdonságokat), mennyiségük az aktív komponensénél lényegesen nagyobb. Alkalmazásuknak legfőbb oka a katalitikus hatással rendelkező részecskék felületének, hozzáférhetőségének növelése a reaktánsok számára. A hordozó befolyásolhatja a katalizátor aktivitását, szelektivitását, élettartamát és csökkentheti a dezaktiválódás valamint a részecskék aggregációjának mértékét.

Az a felfedezés, hogy az anyagok a nanoméretű tartományban megváltoztatják a tulajdonságaikat, a katalízis területén is új utat nyitott a kutatók számára. A nanorészecskék egyik legfontosabb tulajdonsága, hogy a méret csökkenésével nagymértékben megnő a szilárd részecskék fajlagos felülete, vagyis a felület/térfogat arányuk, ami a katalitikus reakcióknál azt eredményezi, hogy megnövekszik az aktív helyek hozzáférhetősége, ezáltal a katalitikus aktivitás tovább fokozható. A nagyobb fémrészecskéket tartalmazó katalizátorokkal ellentétben a nanorészecskéket tartalmazó hordozós katalizátorok esetében a részecskék és a hordozó között kialakulhat kölcsönhatás, amely pozitív hatással lehet a katalitikus aktivitás és a szelektivitás mértékére.

A nanorészecskék kiemelkedő katalitikus tulajdonsága talán az arany esetében a legszembetűnőbb, hiszen míg tömbi fázisban teljesen inerként viselkedik, viszont ha a részecskék a nano mérettartományba esnek, jelentős katalitikus aktivitást mutatnak; különösen, ha a méretük 2-10 nm és TiO_2 , Fe_2O_3 , stb. hordozó felületére lettek felvíve².

Nem kétséges, hogy a 21. század egyik kihívása a hordozós, egyforma méretű, jól szabályozható fém nanorészecskéket tartalmazó katalizátorok előállítása, jellemzése és katalitikus tulajdonságaik megismerése.

2. Irodalmi áttekintés

2.1. Hidrogén energia

Az univerzumban a legmagasabb arányban előforduló elem a hidrogén. Már több mint 100 éve használja a vegyipar, leginkább az ammóniagyártás és kőolaj-finomítás céljára, de más vegyipari területeken is alkalmazzák. Az utóbbi időszakban a hidrogénre, mint alternatív energiaforrásra is tekint a világ.

A kőolajszármazékok égetésével, amelyekből az energiafelhasználásunk legnagyobb részét fedezzük, számos levegőszennyező anyagot termelünk, többek között jelentős mennyiségű üvegház gázokat. Ezzel szemben egy hidrogénnel működő üzemanyagcella energiatermeléskor csak vizet hoz létre melléktermékként.

A jelenleg használt hidrogén előállítási módok azonban még nem környezetbarát technológián alapulnak. Ilyen például a fosszilis energiahordozókból való előállítás. A teljes hidrogén-előállításon belül is jelentős mennyiséget képvisel a földgázból, pontosabban metánból való előállítási mód. Emellett számottevő még a kőolajból, valamint szénből történő előállítás. Ezek közös jellemzője, hogy igen jelentős szén-dioxid kibocsátással járnak. Ezeknek a hagyományos előállítási módoknak előnye, hogy jelenleg ezek a legolcsóbbak.

Hidrogén előállításra kis mértékben hidrolízist is alkalmaznak, azaz vízbontást. A módszer hátránya, hogy igen nagy az energia igénye, így kérdéses, hogy megtérül-e a befektetett energia, vagyis az ilyen módon előállított hidrogénből származó energia mennyiben fedezi ezt. Folynak kutatások korszerű radiokémiai, bakteriológiai és mesterséges fotoszintézis felhasználásának lehetőségeit keresve a gazdaságos hidrogénelőállításának céljából. Ezen kutatások együttes előnye, hogy a környezetünk védelmére irányulnak.

A hidrogén előállítása mellett a fő gond a hidrogén szállításával, tárolásával és a biztonsággal van. Erre a célra ma még a cseppfolyósított hidrogén a legelterjedtebb. Olyan kis szénatomszámú vegyületek bontása jelentheti az egyik megoldást, amelyekben a hidrogén/szén arány nagy és lehetőség szerint nem tartalmaznak szén-szén kötést. Ezen kívül a könnyebb kezelhetőség miatt folyékony halmazállapotúak, hogy könnyen szállíthatóak legyenek. Ilyen lehet például a metanol, etanol, hangyasav, amelyek katalitikus bontása jó lehetőséget kínál a hidrogén előállítására. Ezeknek a reakcióknak kitűnő katalizátorai lehetnek a drága platina fémek. Ezen terület feltérképezésében kutatócsoportunk is jelentős szerepet játszott a közelmúltban^{3,4}; de már a 80-as években is végeztek kutatásokat ebben az irányban⁵.

Nemrégiben laboratóriumunkban kimutattuk azt is, hogy a MoO_3 -ból előállított Mo_2C több falú szén nanocső és aktivált szén norit hordozón is aktív és stabilis katalizátor az oxigén tartalmú vegyületek bomlásában és reformálásában⁶.

2.2. Az arany katalitikus tulajdonságai

Az aranyat, mint fémeket már az újkőkorban ismerte az emberiség és az ókortól kezdék el fizetőeszközként használni, elsőként az egyiptomiak. Felhasználási területét jelentősen befolyásolta, hogy nagyon sokáig inert anyagnak gondolták, hiszen más anyagokkal szinte nem reagál, nagymértékben ellenáll a korróziónak és savakban nem oldódik. Így érthető, hogy a fő felhasználásának jelentős részében értékmérőként alkalmazták (fizetőeszköz, ékszerek).

Nagyon nagyrészt köszönhető Haruta úttörő munkásságának, hogy drámainan megnőtt az érdeklődés az arany katalitikus erejének tanulmányozása iránt is. Ezt az elmúlt 20-25 évben az arany tartalmú katalizátorok vizsgálatáról szóló publikációk számának exponenciális növekedése is tükrözi. Azonban a nanoméretű Au részecskék kiemelkedő aktivitásának értelmezése még mindig nem teljes. Az aktív arany katalizátorokat csak nagyon jól szabályozott körülmények között lehetséges előállítani, így nem meglepő, hogy az arany katalitikus tulajdonságának felismerésére ilyen sokáig kellett várni. Így joggal tekinthetünk az aranyra, mint egy új katalizátorra.

Haruta munkásságát megelőzően 1906-ban figyelték meg először az arany katalitikus tulajdonságát, amikor Bone a hidrogén oxidációját vizsgálta egy aranylemezen⁷. Azonban az első ténylegesen katalizátorként történő alkalmazása 1925-ben a szén-monoxid oxidációs reakciójában használták⁸. Ezt követően az 1950-es 60-as években felismerték az arany hidrogénező tulajdonságát is^{9,10}.

A következő nagy lépés az arany katalízis területén a 70-es években volt. Kimutatták, hogy az aranyat alumínium-oxid és szilícium-oxid hordozók felületére felvive aktívan katalizálja az alkének hidrogénezését 373 K-en¹¹.

Az arany igazi katalitikus alkalmazása akkor kezdődött, amikor felfedezték, hogy mintegy 2-10 nm méretű nanorészecskék formájában kiemelkedő aktivitást mutat¹². A kilencvenes évek elején Haruta azt tapasztalta, hogy a CO oxidáció szobahőmérséklet alatt is lejátszódik, ha oxid felületen diszpergált arany nanorészecskéket használunk katalizátorként. Haruta a CO oxidációját vizsgálva arany/ TiO_2 -on víz jelenlétében kimutatta, hogy a

reakciósebességet akár tízszeresére is lehet növelni, de egy bizonyos határon túl a víz mennyisége már elnyomja a reakciót, mert adszorbeálódik a katalizátor felületén¹³.

Az aranykatalízis kutatása előtt álló egyik legnagyobb kihívás a stabilis, hosszú élettartamú katalizátorok előállítása, ami előfeltétele az ipari alkalmazásnak. Az állandó aktivitás egyik kulcsa az arany részecskék méretének stabilizációja, az aggregáció megakadályozása.

Kétségtelenül a jövő technológiáját vetíti elénk az arany nanorészecskék alkalmazása. Megemlítendő például a víz-gáz reakció (amely a tüzelőanyag-celláknál is szerepet játszik), ami a megfelelő arany katalizátoron a szénmonoxidot távolítja el a hidrogéngázból, mint a tüzelőanyag-cella egyik komponenséből. A reakció kisebb hőmérsékleten gazdaságosabban történik, mint a ma ismert katalizátorokon. Az arany nanorészecske hatékony katalizátora nyomnyi szénmonoxid eltávolításának is hidrogéngázból. Ez azért fontos, mert a szénmonoxid erősen mérgezi a tüzelőanyag-cellában elhelyezett katalizátort. Ezen kívül az aranykatalizátor a dízel motorok utóégető katalizátoraként is használható, amelyet igen kiterjedten kutatnak.

Számos fontos reakciók lejátszódását katalizálják az arany nanorészecskék: szén-hidrogének szelektív és nem szelektív oxidációja, metanol szintézise szén-monoxid vagy szén-dioxid hidrogénezésével valamint a víz-gáz reakció.

Az arany két oxidja ismeretes, az arany monoxid vagy auro-oxid, Au_2O , amely már 423 K-en, illetve az arany trioxid vagy auri-oxid, Au_2O_3 , amely 523 K-en aranyra és oxigénre bomlik.

2.3. Szerves vegyületek katalitikus bontása (metanol, etanol, DME, hangyasav)

A hidrogén energia terjeszkedésére közvetlenül felhasználására üzemanyagként vagy közvetve üzemanyag cellákban metanol használata lehet egy megoldás, mert abban magas a hidrogén/szén arány, nem tartalmaz szén-szén kötést, és folyadékként könnyen szállítható. Az a feladat és a kihívás a katalízis számára, hogy fejlesszenek egy hatékony és stabil katalizátort a hidrogéntermelő metanol reakció számára. Az elektromos járművek tiszta hidrogén üzemanyagra és a kapacitás mértékének javítására való igénye indította el a nagyfokú érdeklődést a hidrogéntermelés iránt. Először a platina-csoport fémeket használták az alkoholok bontásánál és reformálásánál¹⁴⁻²⁰. A metanol bomlása gyakorlatilag csak H_2 -t és CO -t

eredményezett, nagyon alacsony egyéb vegyület tartalommal (melléktermék), de a CO teljes kiküszöbölését nem tudták elérni¹⁵. Csoportunkban folyó kutatásaink során nemrég azt találtuk, hogy a Mo_2C , amelyet MoO_3 reakciójával készítettünk többfalú szén-nanocsővel és aktivált norittal, szintén egy nagyszerű katalizátora az oxigén tartalmú vegyületek bomlásának és reformálásának, úgymint metanol^{21,22}, etanol²³ és dimetil-éter²⁴. Egyik fontos tulajdonsága a $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}$ -nak a magas stabilitása, ami azt jelenti, hogy a konverzió és a hidrogénképződés csak kis százalékban csökken 30-75 óra 673-773 K-es reakció után.

Tovább vizsgálódva más aktív anyagok felkutatására az alkoholok bomlásában azt találták, hogy az arany egy hatékony anyag számos technológiailag fontos reakciónál, ez az elmúlt két évtizedben a katalitikus kutatások egyik legmeglepőbb eredménye. Haruta úttörő munkásságát követve^{2,12} az arany katalizátorként való alkalmazása fokozatosan növekvő figyelmet kap²⁵⁻²⁷. Figyelemre méltó jeleget ad az arannak a részecskeméretétől függő nagy szelektivitása^{2,23-25,28-30}. Ezt a viselkedését alkalmazták a CO szelektív oxidációjánál H_2 mellett²⁵⁻²⁷. A hordozós arany katalizátor is magas aktivitást mutatott a $\text{NO} + \text{CO}$ reakcióban hasonlóan a hordozós Rh-katalizátorokhoz^{31,32}. Viszont az arany katalizátorokon alkoholból képződő hidrogén előállításáról csak kevés publikáció jelent meg³³⁻³⁷.

A metanolhoz hasonlóan a magas H/C arány miatt a hidrogén képződés szempontjából a metán is jó kiindulási anyag lehet³⁸. A hordozós Pt fémek hatékonyan katalizálják a metán bontását, de a szén lerakódás a katalizátorokon korai dezaktiválódáshoz vezet³⁹⁻⁴⁵. A H/C arány hasonló nagyságú a metanolban is, de az előállítása igényel hidrogént és a toxikus tulajdonságát is figyelembe kell venni. Ezzel szemben az etanol előnye, hogy előállítható fermentációs növényekből és a biomasszából származó vegyületekből valamint a tárolása és szállítása is viszonylag egyszerű. Tehát az etanol könnyen elérhető, viszont bomlása során számos különböző vegyület képződik melléktermékként és a molekulájában lévő C-C kötés felszakításához aktív katalizátor használata és nagyobb energia szükséges¹⁴. A képződött melléktermékek dezaktiváló hatása a Pt fémekre jelentős hátrányt jelent⁴⁶⁻⁴⁸. Hutchings⁴⁹ ezen területen végzett munkája is jelezte, hogy a hordozott Au katalizátorok szokatlanul magas aktivitást mutatnak a szén-monoxid oxidációjában és számos más reakciókban. Ezek az eredmények előremutattak, hogy várhatóan az arany nanorészecskék jól alkalmazhatóak lesznek az alkoholok azon reakcióiban, amikor a szén atom(ok) oxidációja és a hidrogén képződése a cél. A metanol arany katalizátoron történő bomlásával foglalkozó tanulmányok mellett^{33-37,50-51} csak néhány közlemény jelent meg, amely etanol reakcióit vizsgálja ezeken a katalizátorokon. Idriss⁵² tanulmányozta az etanol oxidációját Au/ CeO_2 -on, valamint Guan és Hensen⁵³ a közelmúltban vizsgálták meg az etanol dehidrogénezését Au nanorészecskéket

tartalmazó különböző SiO_2 hordozókon, ahol az arany részecskék méretének nagy befolyásoló hatását figyelték meg. Egyik fontos eredményük volt, hogy oxigén jelenlétében az Au/SiO_2 aktivitása jelentősen fokozódott.

Növekvő érdeklődés figyelhető meg a dimetil-éter használatában (DME), amely nagy mennyiségű hidrogént tartalmaz, és úgy tűnik alkalmas vegyület lehet hidrogénforrásnak. A DME számos előnyös tulajdonsággal és alkalmazhatósággal rendelkezik. Úgy ítélik meg, hogy alkalmas lehet a gázolaj helyett alternatív üzemanyagként, az égése sokkal kevesebb szennyező anyag kibocsátást eredményez⁵⁴⁻⁵⁶. Az elmúlt évtizedben a DME számos katalitikus reakcióját tanulmányozták már, égés, dehidrogénezés, hidrolízis, szelektív oxidáció, CH-ekké történő alakítás⁵⁷ és aromatisáció^{58,59}. Mivel nem toxikus, így hidrogénhordozóként használata előnyösebb lehet, mint a metanol. A DME hidrogénné történő bomlását és reformálását számos katalizátoron tanulmányozták már^{24,60-70}. A leghatékonyabbnak a Pt fémek bizonyultak. Egy másik lehetséges alternatív megoldás, amely olcsóbb, de kevésbé aktív, az összetett katalizátorok alkalmazása. A DME-ből képződő hidrogén első lépésben a DME metanollá történő hidrolízisét igényli, ami egy magasabb H_2 hozamhoz járul hozzá⁷⁰. Ily módon tudjuk, hogy a norrit hordozós MoC katalizátor növeli a H_2 termelést a DME bomlása során is²⁴.

Némileg meglepő a HCOOH azon alkalmazása, hogy lehetséges H_2 forrás üzemanyag cellákban is^{71,72}, nagyon kevés figyelmet kapott, noha bomlási reakcióját széles körben alkalmazták az 1950 és 60-as években teszt reakcióként a fémek, ötvözetek és oxidok elektromos tulajdonságának szerepének heterogén katalitikus vizsgálatában⁷³⁻⁷⁸. Csoportunk kutatómunkája során nemrégiben bemutatta, hogy a Mo_2C egy kiváló és stabil katalizátora a CO mentes H_2 hangyasavból történő előállításának is⁷⁹. A hangyasav folyadék fázisú bomlásának tanulmányozása közben Zhou⁸⁰ megfigyelte, hogy Pd hozzáadása Au/C és Ag/C-hez nagyon aktív és szelektív katalizátorokat eredményezett a H_2 előállítására. Ojeda és Iglesia szemléltette, hogy Au nanorészecskéket tartalmazó Al_2O_3 és TiO_2 használható in situ H_2 forrás előállítására hangyasavból⁸¹. Ross⁸² felfedezte, hogy a Pd/C aktívabb katalizátor, mint az Au/ TiO_2 a hangyasav bomlásában és reformálásában. Ezen a katalizátoron 95-99% szelektivitást ért el 400 K felett. Egy új, összehasonlító tanulmányban azt találtuk, hogy a szén norrit hordozós Pt is hatékony katalizátor a hangyasav gőzfázisú bontásában H_2 képződés szempontjából 95-99% szelektivitással⁸³. Teljesen CO mentes H_2 -t kaptunk a hangyasav reformálási reakciójában Ir/norit katalizátoron 383-473 K-en. Biztató eredményeket kaptak a hangyasav bomlását tanulmányozva különböző fém komplexeken oldat fázisban⁸⁴⁻⁸⁶ is.

3. Célkitűzés

Napjaink legfontosabb feladatai közé tartozik a jövő alternatív energiaforrásainak felkutatása és ezek ipari felhasználásának kialakítása. Ahogy az előzményekből is kiderült, az egyik ilyen legkézenfekvőbb energiaforrás a hidrogén. Célunk tehát a hidrogén mint energiaforrás előállítása. Ehhez olyan kiindulási anyagokat választottunk, amelyekben a C/H arány alacsony, mivel így nagyobb szelektivitást érhetünk el. Fontos szempont volt a reaktánsok kiválasztásánál még, hogy nagy mennyiségben rendelkezésre álljon vagy olcsó legyen az előállítása illetve a környezetre gyakorolt hatása ne legyen káros. Így a legfontosabb vegyületek, amelyek ezen szempontoknak megfelelnek a hangyasav, metanol, etanol és a dimetil-éter.

A hidrogén szelektivitás növelésének érdekében minden esetben arany katalizátort alkalmaztunk különböző hordozókra impregnálva. Mint már az eddigiekből is kiderült, az aranyat nagyon sokáig inert fémnek tartották. Ez az elgondolás Haruta felfedezése után lényegesen megváltozott, miszerint, ha az arany részecskék 2-10 nm nagyságrendbe esnek, akkor lényegesen megnő az arany katalitikus hatása.

Köztudott, hogy a hidrogén mellett melléktermékként képződött CO nagymértékben lemérgezi az alkalmazott katalizátort a katalizátor fém részecskéihez való adszorpciójával már nyomnyi mennyiségben is. Ez a tény nagy nehézséget okoz jelenleg is a katalízis kémia területén. Viszont már régebbi vizsgálatok is bizonyították, hogy az arany igen jól oxidálja a CO-t már szobahőmérséklet alatt is, így nagymértékben növelhető lehet a katalizátor stabilitása.

Ezen tények összessége vezetett ahhoz az elképzeléshez, hogy arany nanorészecskék oxidhordozóra való diszpergálásával olyan katalizátort kaphatunk, amelynek segítségével CO mentes hidrogént állíthatunk elő. Célunk a nanoméretű arany katalitikus vizsgálata volt termikus körülmények között CeO_2 , Al_2O_3 , MgO , TiO_2 , SiO_2 , ZSM5 valamint norit hordozókon a metanol, etanol, hangyasav, valamint a dimetil-éter bomlásánál a konverzió és a szelektivitás növelésének lehetőségeinek feltérképezésével.

A különböző vegyületek bomlásához, átalakulásához energia befektetésre van szükség, hiszen a folyamatban kémiai kötéseket kell szakítanunk. Ennek az energiának a csökkentésére több mód is létezik, pl. katalizátorok alkalmazása (amellyel nem csak az aktiválási energia csökkentése érhető el, hanem a szelektivitás nagyfokú növelése is). További lehetőség, ha nem hő formájában közöljük ezt az energiát a rendszerrel, hanem fény

besugárzással. A fotokatalízis előnye, hogy a reakciók már szobahőmérsékleten is lezajlanak. Számos mérést végeztünk az UV fény besugárzásának hatástanulmánya céljából, ezt követően próbálkoztunk TiO_2 fotokatalizátor alkalmazása mellett, a katalizátort anionokkal dotálva, a gerjesztéshez szükséges energiát a látható fény tartományába eltolni. Ennek az az igazán nagyon fontos gyakorlati haszna, hogy a Nap fényét fel tudjuk használni energiaforrásnak különböző katalitikus reakciókban. Habár számos cikket közöltünk ezen kutatási eredményeinkből, ezek nem képezik a jelen disszertáció alapját.

4. Kísérleti körülmények

4.1. A mérések anyagszükséglete

4.1.1. A katalizátor előállításához használt anyagok

- **arany:** hidrogén-tetrakloroaurát HAuCl_4 , 49% Au, Fluka
- **cérium-dioxid:** CeO_2 Alfa Aesar $50 \text{ m}^2/\text{g}$
- **alumínium-oxid:** Al_2O_3 Degussa $100 \text{ m}^2/\text{g}$
- **magnézium-oxid:** MgO DAB 6 $170 \text{ m}^2/\text{g}$
- **tián-dioxid:** TiO_2 Degussa P25 $50 \text{ m}^2/\text{g}$, Hombikat $300 \text{ m}^2/\text{g}$
- **szilícium-dioxid:** SiO_2 CAB-O-SiL $198 \text{ m}^2/\text{g}$
- **norit:** Alfa Aesar $859 \text{ m}^2/\text{g}$
- **H-ZSM-5:** Zeolit Intern. Süd-Chemie $425 \text{ m}^2/\text{g}$ ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 80$)

4.1.2. Katalizátorok előállítása

A hordozókra felvitt arany mennyisége 1 és 5% között volt. Az arany katalizátorokat minden esetben impregnálással állítottuk elő. A szükséges mennyiségű hidrogén-tetrakloroaurát törzsoldatot háromszor desztillált (milli Q) vízzel hígítottuk, majd a pH értékét 7,5-re állítottuk ammónia vizes oldatának hozzáadásával. Ezt követően a számolt mennyiségű hordozót az oldathoz adtuk, amit 353 K-en kevertettünk mágneses keverő segítségével. Majd szűrtük vákuumszűrővel, kloridmentesre mostuk, végül infralámpa alatt szárítottuk. Az így kapott katalizátort 573 K-en izzító kemencében 4-5 órán keresztül oxidáltuk levegőn. (ahogyan az előzményekből is kiderült, az arany ismert két oxidja 523 K-en aranyra és oxigénre bomlik). A termikus mérések előtt az így előállított katalizátorokat 573 K-en 30 percet oxidáltuk és 673 K-en 60 percet redukáltuk in situ, 40 ml/min-es gázáramban.

A norit hordozót a katalizátor előállítás előtt előkezeltük. 12 órán keresztül 10 w/w%-os sósav oldattal tisztítottuk, majd kloridmentesre mostuk. Ezt követően a fémszennyeződések, főleg a Fe-t, ICP-AES módszerrel meghatároztuk, összegük kevesebb volt, mint 0,002%.

A dimetil-éter katalitikus vizsgálatai során háromféleképpen összeállított CeO_2 és Al_2O_3 hordozót tartalmazó arany tartalmú katalizátort vizsgáltunk. Az első esetben 1%

Au/CeO₂-hoz mechanikusan kevertünk számolt mennyiségű alumínium-oxidot (kevert oxid), végeztünk méréseket olyan kísérleti elrendezésben, ahol az 1% Au/CeO₂-ot és a tiszta Al₂O₃-ot a reaktorcsőben kvarcgyapottal választottuk el (elszeparált katalizátor), végül az arany nanorészecskék impregnálása előtt kevertük össze a két hordozót (együttesen impregnált).

4.1.3. A kísérletekhez használt reaktánsok

A méréseink során alkalmazott reaktánsok az **1. táblázatban** láthatóak a gyártó és a tisztaságuk megjelölésével. A metanol, etanol és hangyasav folyadék halmazállapotúak szobahőmérsékleten, ezeket az alábbiakban vázolt módon szaturátor segítségével jutattuk be a rendszerbe, míg a dimetil-étert egy tömegáram szabályzón keresztül vezetve.

1. táblázat A katalitikus mérések során alkalmazott reaktánsok gyártói és tisztasága

Reaktáns	Gyártó	Tisztaság	Gázáram reaktánstartalma
Metanol	Scharlau	99,98%	9-10%
Etanol	BDH	99,9%	9-10%
Hangyasav	BDH	99,0%	7%
Dimetil-éter (DME)	Gerling Holtz	99,9%	10%

4.2. Vizsgálati módszerek

4.2.1. Katalizátorok karakterizálása

4.2.1.1. TEM

A hordozók felületére impregnált arany részecskeméretét transzmissziós elektron mikroszkópiás (TEM) módszerrel határoztuk meg. A méréseket Philips CM 20 és Morgani 268 D elektron mikroszkóppal végeztük 300 K-en. Hozzávetőlegesen 1 mg katalizátort tettünk a TEM gridre.

4.2.1.2. XPS

A katalizátorok felületén lévő arany részecskék a reakciók alatti oxidációs állapotának változásának követése céljából röntgenfotoelektron spektroszkópiás felvételeket készítettünk. A méréseket Kratos XSAM 800 típusú készülékkel végeztük, monokromátor nélküli üzemmódban, Al K α ($h\nu = 1486,6$ eV) anódot alkalmazva röntgen-foton forrásként, a spektroszkóp 180°-os eltérítésű kettős félgömb analizátorral volt szerelve. Az alapnyomás 1×10^{-9} mbar volt. A keletkező energiákhoz referenciának a C 1s kötési energiáját (285,1 eV) használtuk az Au/SiO₂ kivételével, ahol a Si 2p (103,4 eV) energiáját használtuk.

4.2.1.3. XRD

A por röntgen diffraktogrammok a $2\Theta=4-80^\circ$ tartományban Rigaku Miniflex 2 készülékkel lettek felvéve Cu-K α ($\lambda=0,15418$ nm) gerjesztéssel.

4.2.2. IR

A méréseket Bio-Rad FTS 155 típusú infravörös spektrométerrel végeztük a katalizátorok felületén kialakult felületi vegyületek kimutatására, egyrészt az adszorpciót követően szívatas közben a hőmérséklet növelésével, másrészt a reaktáns + víz keverék reformálási reakció során magas hőmérsékleten illetve bevilágítás hatására.

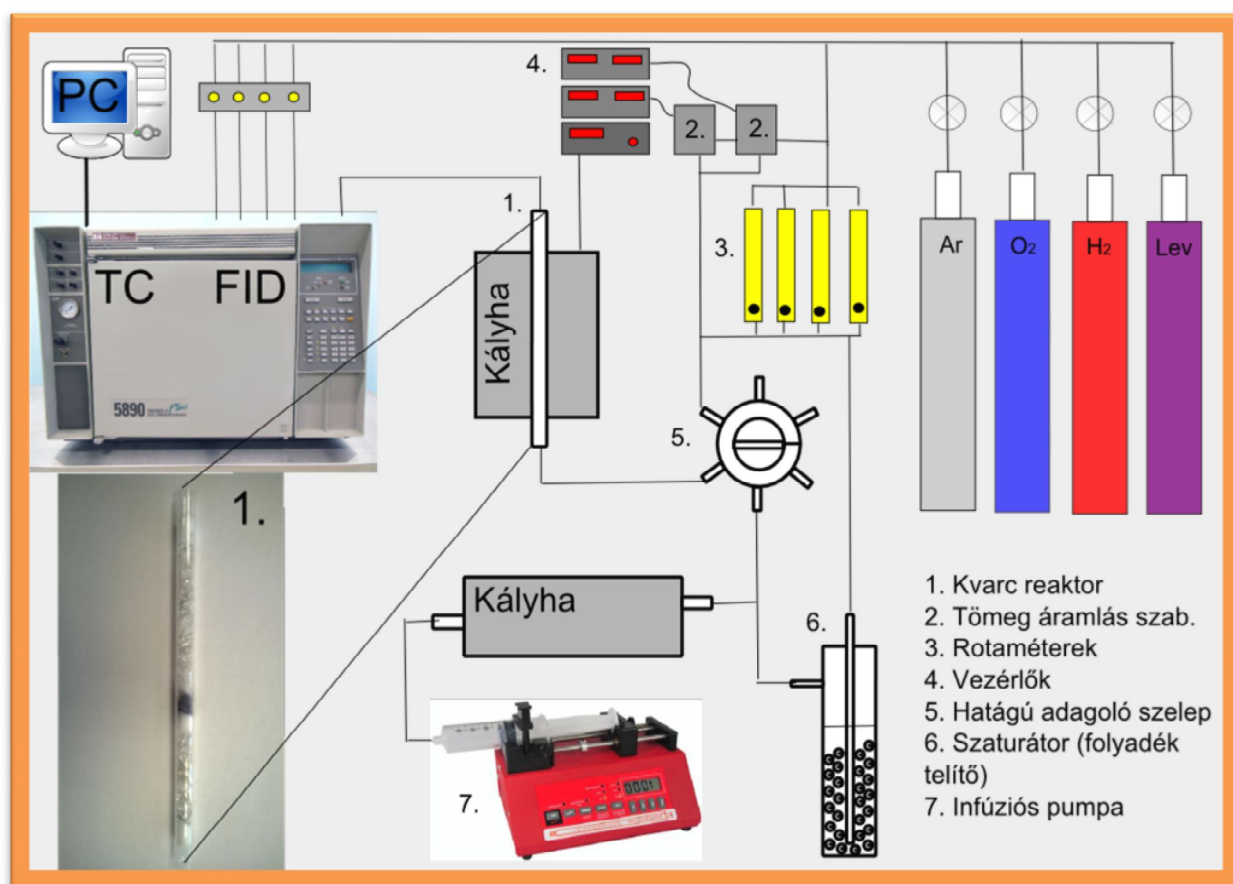
4. Kísérleti körülmények

Az első esetben a redukált katalizátorra ráengedtük a reaktánst vagy a reaktáns-víz gáz elegyét, amit szobahőmérsékleten 30 percig tartottunk, aztán a mintát folyamatos szívatás közben fűtöttük magasabb hőmérsékletekre, ahol felvettük a spektrumokat. A másik kísérletsorozatban az IR spektrumokat in situ magas hőmérsékleten regisztráltuk. A minták redukációs lépés utáni spektrumait használtuk háttérnek.

4.2.3. Gáz-kromatográffal vizsgált reakciók

4.2.3.1. Termikus mérések

Az előállított arany katalizátoroknak a reaktánsok bomlási és reformálási reakcióikra gyakorolt katalitikus hatásainak meghatározására az **1. ábrán** látható kísérleti elrendezést alkalmaztuk.



1. ábra Katalitikus mérések kísérleti elrendezése

A reakciók lejátszódását, a termékek képződését és ezek mennyiségét minden esetben HP 5890 Series II. típusú gáz-kromatográffal követtük. A különböző vegyületeket PORAPAK Q és PORAPAK S kolonnák segítségével választottuk el és hővezetőképességi (TC) valamint lángionizációs (FID) detektorokkal analizáltuk.

A reakciókat 1 atm nyomáson, álló ágyas kvarc reaktorcsőben (belső átmérője 8 mm, hosszúsága 25 cm), folyamatos áramlásban játszottuk le^{6,23}. A katalizátorok 0,3 g-ját

pasztilláztuk (prés segítségével 20 bar nyomásnak pár másodpercig kitéve), majd a reaktor közepén elhelyezve, minkét oldalról kvarcgyapottal stabilizálva akadályoztuk meg, hogy az áramlás hatására a szemcsék elmozdulhassanak. A reaktor holtterét kvarctörmelékekkel csökkentettük a lehető legkisebb térfogatra. A reaktorcsövet egy szabályozható hőmérsékletű kályha vette körül, amely biztosította az állandó reakcióhőmérsékletet a kísérletek során. Egy a folyadék halmazállapotú reaktánsokat tartalmazó, szobahőmérsékletű szaturátoron argon/nitrogén vivőgáz segítségével jutattuk a reaktorba a reakcióelegyet, illetve a gáz-kromatográfba a termék elegyet. A vivőgáz nitrogén tartalmát minden mintavételnél meghatároztuk, ezzel bizonyosodva meg a betáplálás folyamatosságáról. Az áramlási sebesség 60 ml/perc volt. A gázelegy reaktánstartalma 7-10% volt. A gáz halmazállapotú dimetil-éter esetében a reaktáns-vivőgáz elegyet tömegáram szabályzó segítségével állítottuk be a kívánt értékre. A katalizátorokat a reakciók előtt minden esetben *in situ* előkezeltük, 30 percig 573 K-en 40 ml/min oxigén áramban oxidáltuk, majd argonos öblítés után 60 percig 673 K-en hidrogén áramban redukáltuk, majd 15 perces ismételt argonöblítés után a legalacsonyabb reakcióhőmérsékletre hűtöttük. Az argont lecserélve a reaktáns gáz elegyre, a reaktort fokozatosan fűtöttük 473 K-ről 773 K-re 50 K-enként, ahol az egyensúly beállta után végrehajtottuk a gázok analízisét minden hőmérsékleten. A katalizátorok stabilitásának vizsgálata céljából a rendszert több órán keresztül 773 K-en tartva 40 percenként szintén méréseket végeztünk.

4.2.3.2. Reformálási reakciók

A különböző összetételű reaktáns-víz (1:1 és 1:3) reakcióelegy reakciójának tanulmányozásakor, az elegyet egy elpárologtatóba vezettük be infúziós pumpa (MEDICOR ASSISTOR PCI 1,0 ml folyadék/óra) segítségével, az elpárologtatóból a gázt folyamatos Ar/N₂-áram segítségével jutattuk a reaktorba az **1. ábrán** vázolt módon egy fűtött csövön keresztül, elkerülve ezzel a kondenzációt.

4.2.3.3. *Hőmérsékletprogramozott deszorpció TPD*

Termikus deszorpció (TPD) méréseket is a katalitikus reaktorban hajtottuk végre. A katalizátort a már leírt módon előkezeltük, majd 333 K-en 30 percig adszorbeáltattuk a felületén a reaktánst. Ezt követően argon gázzal mostuk a rendszert. A detektálást 5 K/perc fűtési sebesség (873 K-ig) és 20 ml/perc argon áramlás alkalmazása mellett 6 percenként végeztük.

4.2.3.4. *Hőmérsékletprogramozott redukció TPR*

A reakciók során képződött szén lerakódásának vizsgálata érdekében hőmérséklet programozott redukciós méréseket is végeztünk. A reakciót követően a katalizátort 20 ml/perc tiszta hidrogén áramban felfűtöttük 300 K-ről 1100 K-re 5 K/perc-es sebességgel és 5 percenként analizáltuk a képződött termékeket.

4.2.3.5. *Kinetikai mérések*

4.2.3.5.1. *A reakció hőmérsékletfüggése (aktiválási energia meghatározás)*

A különböző reaktánsok reakcióinak vizsgálata során a legaktívabbnak ítélt katalizátorok esetében kiválasztottuk azt a szűk hőmérséklet intervallumot ($\Delta T \sim 60$ K), ahol a konverzió érték $\sim 2 - 15\%$ közé esett, és ezen intervallumon belül állandó hőmérsékleteken méréseket végeztünk detektálva a képződő termékeket. Ábrázolva a képződési sebességek negatív logaritmusát az $1/T$ függvényében egyenest kaptunk. Ezen egyenes meredekségéből számoltuk ki a reakcióra vonatkozó aktiválási energiákat.

4.2.3.5.2. *A reakció nyomásfüggése (rendűség meghatározás)*

A reakciók rendűségének mérésénél a betáplált reaktáns parciális nyomását változtattuk, míg az teljes áramlási sebességet állandó értéken tartottunk. Így alacsony

konverzióknak megfelelő hőmérsékleten egy adott katalizátoron detektáltuk a képződött termékeket. A reaktáns parciális nyomásának logaritmusának függvényében ábrázolva a képződési sebességek logaritmusát egyenest kaptunk. Az adott termékekhez tartozó egyenes meredeksége szolgált a rendűség meghatározására.

4.3. Számítási módok

a., Az arany katalizátorok diszperzitásának meghatározása

A diszperzitás megadja, hogy a katalizátorok fém tartalmának hány százaléka érhető el a reakció számára.

Köztudott, hogy az arany felületén csak nagyon kis mértékben adszorbeálódik a hidrogén, így az általunk használt katalizátorok esetében a diszperzitás meghatározására nem alkalmazható a jól ismert BET-módszer. A katalizátorok diszperzitását az irodalomban is elfogadott módszerrel számítottuk^{87,88}:

$$d = \frac{6 * A}{\rho * \delta * L * D} \quad (1)$$

d: a fém átlagos szemcsemérete

A: a fém atom tömege

ρ : a fém sűrűsége

δ : egy fématom helyigénye

L: Avogadró szám

D: diszperzitás

b., Képződési sebesség

A képződött termékek illetve az elbomlott reaktáns mennyiségét minden esetben a katalizátor tömegegységére vonatkoztattuk és nmol/gs egységben adtuk meg.

$$V_{\text{képződés}} = \frac{n_i * v}{V * 60s * m} \quad (2)$$

n_i : képződött termék mennyisége

v: áramlási sebesség

V: minta (loop) térfogata

m: katalizátor tömege

c., Konverzió

A reaktáns konverzióját háromféleképpen számítottuk ki. Elsőként meghatároztuk, hogy a betáplált mennyiség hány százaléka bomlott illetve reagált el. Majd a képződött termékek H és C tartalmát alapul véve hasonlóképpen határoztuk meg. Az eredményeket csak akkor fogadtuk el, ha a H- és a C-mérleg is közel megegyezett a reaktáns konverziójával, így biztosak lehettünk abban, hogy az összes elbomlott reaktáns termékke alakult illetve a reakcióban képződött összes terméket kvantitatívan és kvalitatívan is meg tudtuk határozni.

(3)

$$K = \frac{n_0 - n_i}{n_0} * 100\%$$

n_0 : betáplált reaktáns mennyisége

n_i : el nem reagált reaktáns mennyisége

d., Termék százalékos összetétele

A termékek százalékos összetételét százalékszámítással határoztuk meg, mely megadja, hogy az adott termék mennyisége hány százaléka az összes képződött terméknek.

(4)

$$x_i = \frac{n_i}{n_{\Sigma}} * 100\%$$

n_i : képződött termék mennyisége

n_{Σ} : összes képződött termék mennyisége

e., Hidrogén szelektivitás

Megadja, hogy a képződött hidrogén hány százaléka az összes termék hidrogéntartalmának.

(5)

$$S_{H_2} = \frac{n_{H_2}}{n_{\Sigma(H_2)}} * 100\%$$

n_{H_2} : képződött hidrogén mennyisége

$n_{\Sigma(H_2)}$: képződött termékek összes hidrogén tartalma

A hangyasav esetében ez a számítási mód nem alkalmazható, mivel jelentős mennyiségű víz képződik a reakcióban, melynek pontos meghatározását a kísérleti körülményeink nem tették lehetővé. Így az alábbi képlettel jutottunk közelítő eredményekhez:

$$S_{H_2} = \frac{n_{CO_2}}{n_{CO} + n_{CO_2}} * 100\% \quad (6)$$

n_{CO_2} : képződött szén-dioxid mennyisége

n_{CO} : képződött szén-monoxid mennyisége

f., Yield értékek számítása

Egy adott reakció yield értéke megadja a kitermelés mértéket, amely együttesen magába foglalja a szelektivitást és a konverziót is.

$$Y_{H_2} = \frac{S_{H_2} * K}{100\%} \quad (7)$$

g., Effektív yield

Megadja, hogy az elreagált reaktáns hidrogén tartalmának hány százaléka alakult át tiszta hidrogénné.

$$Y_{eff} = \frac{n_{H_2}}{n(H_2)_0 - n(H_2)_i} * 100\% \quad (8)$$

n_{H_2} : képződött hidrogén mennyisége

$n(H_2)_0$: betáplált reaktán hidrogén tartalma

$n(H_2)_i$: el nem reagált reaktáns hidrogén tartalma

h., TOF turnover frequency számítások

Felületi fématomra vonatkozó reakciósebesség, vagyis egy fématomon időegység alatt végbemenő átalakulások száma egy adott termék képződésére vagy a reaktáns átalakulására vonatkozóan.

5. Mérési eredmények bemutatása és értelmezése

5.1. Katalizátorok jellemzése

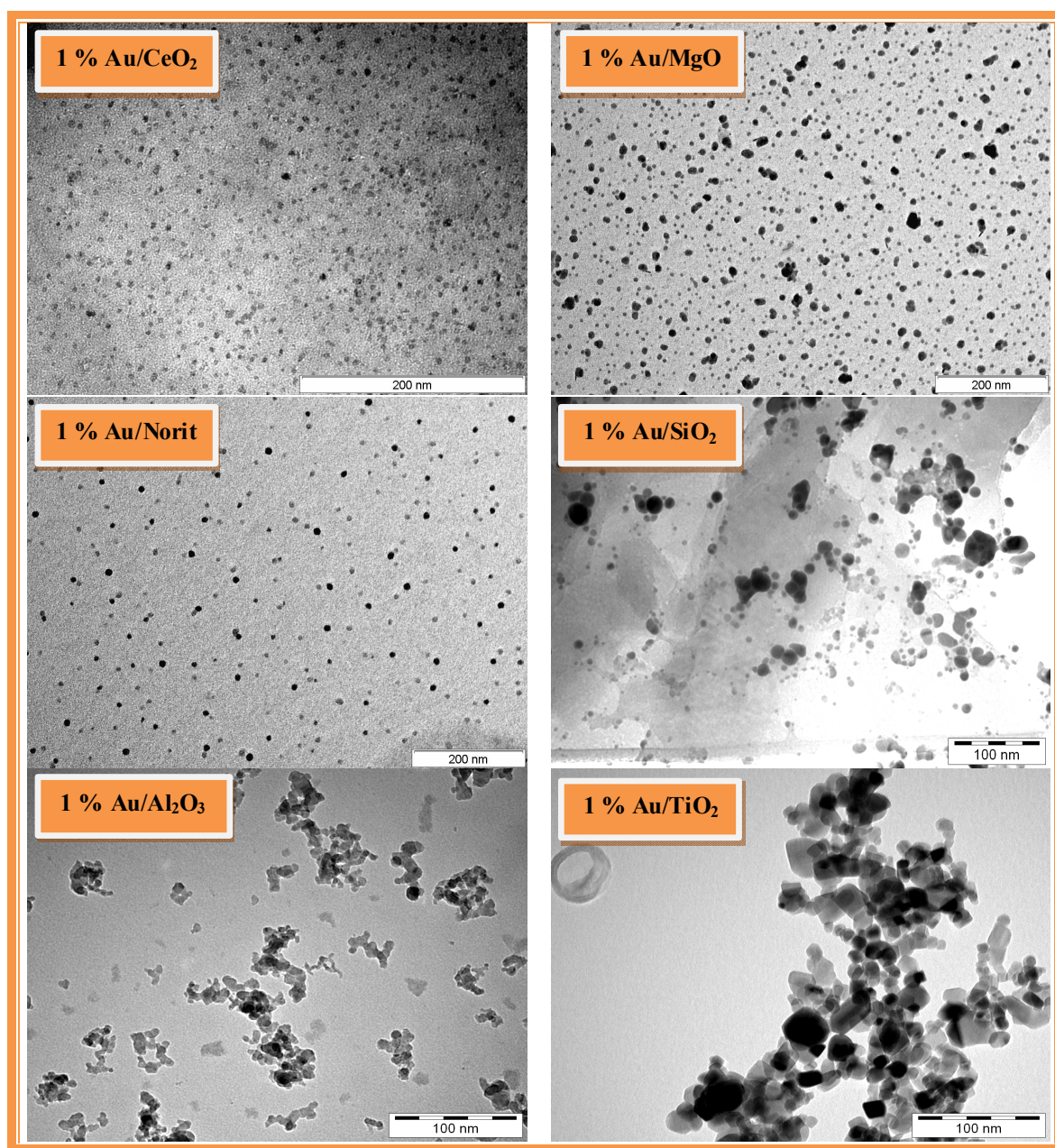
A nanorészecskék legfontosabb tulajdonsága, ami miatt egyre több kutató fordul e terület felé, hogy a méret csökkenésével nagymértékben megnő a szilárd részecskék fajlagos felülete. Ennek következtében anyagi tulajdonságaik drasztikus változáson mennek keresztül a megszokott, jól ismert makroszkópikus formájukhoz képest. Az arany nanorészecskék lilává változnak és színük mélyül részecskeméretük csökkenésének függvényében. Ez jól látszik az általunk előállított, különböző részecskeméretű aranytartalmú katalizátorok esetében is (**2. ábra**).



2. ábra Az Au/CeO_2 katalizátorok színének függése a részecskemérettől. Az arany átlagos részecskemérete balról jobbra 144, 68 és 2 nm.

5.1.1. TEM felvételek

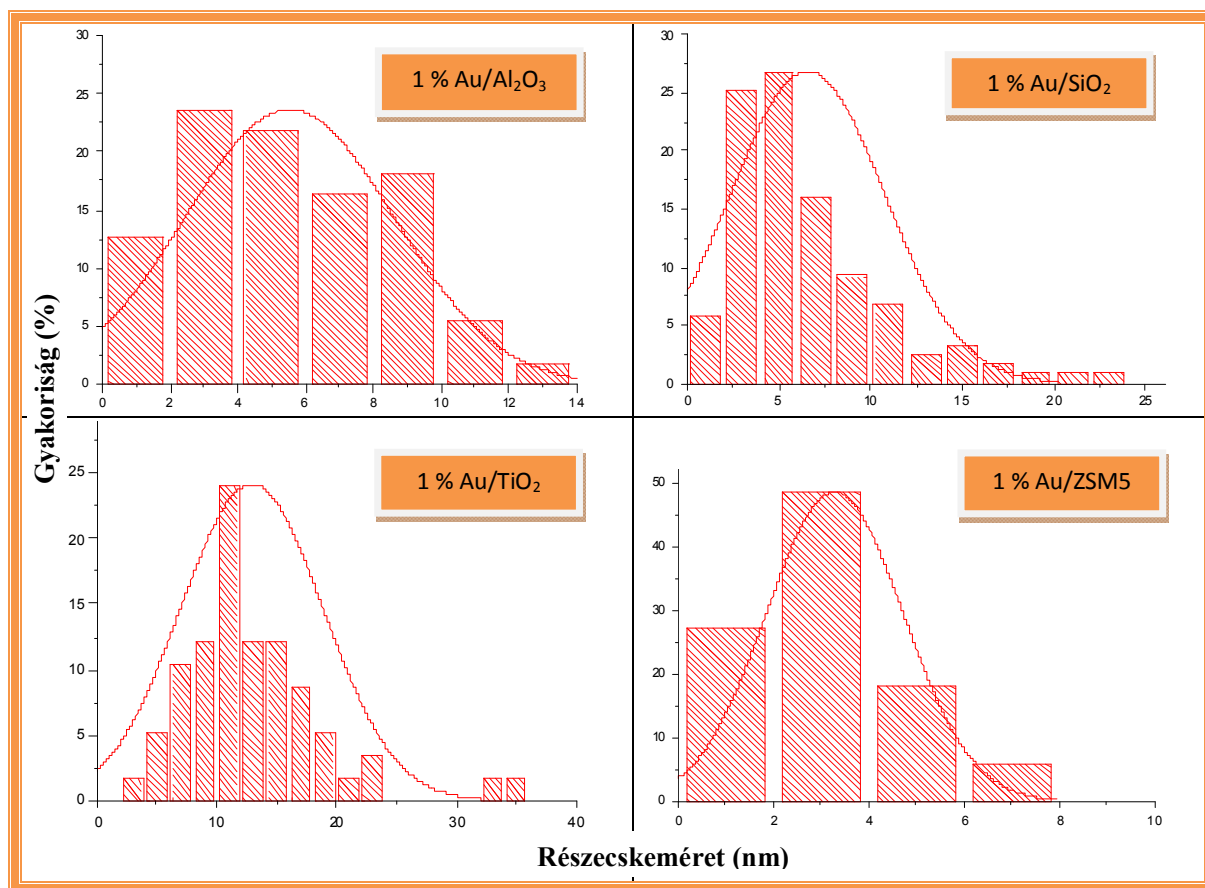
Az előállított különböző hordozós arany nanorészecskéket tartalmazó katalizátorok transzmissziós elektronmikroszkópos felvételei a **3. ábrán** láthatóak.



3. ábra A kísérletek során vizsgált katalizátorok TEM felvételei.

A vizsgált mintákban a hordozók felületén jól diszpergált formában Au nanorészecskéket figyelhetünk meg. Az Au nanorészecskék alakja a legtöbb esetben megközelítőleg gömbszimmetrikus, méretük pedig szűk tartományon belül változik (1 – 25 nm). Néhány esetre vonatkozóan a TEM felvételek alapján meghatározott arany nanorészecskék méreteloszlását a 4. ábra mutattuk be.

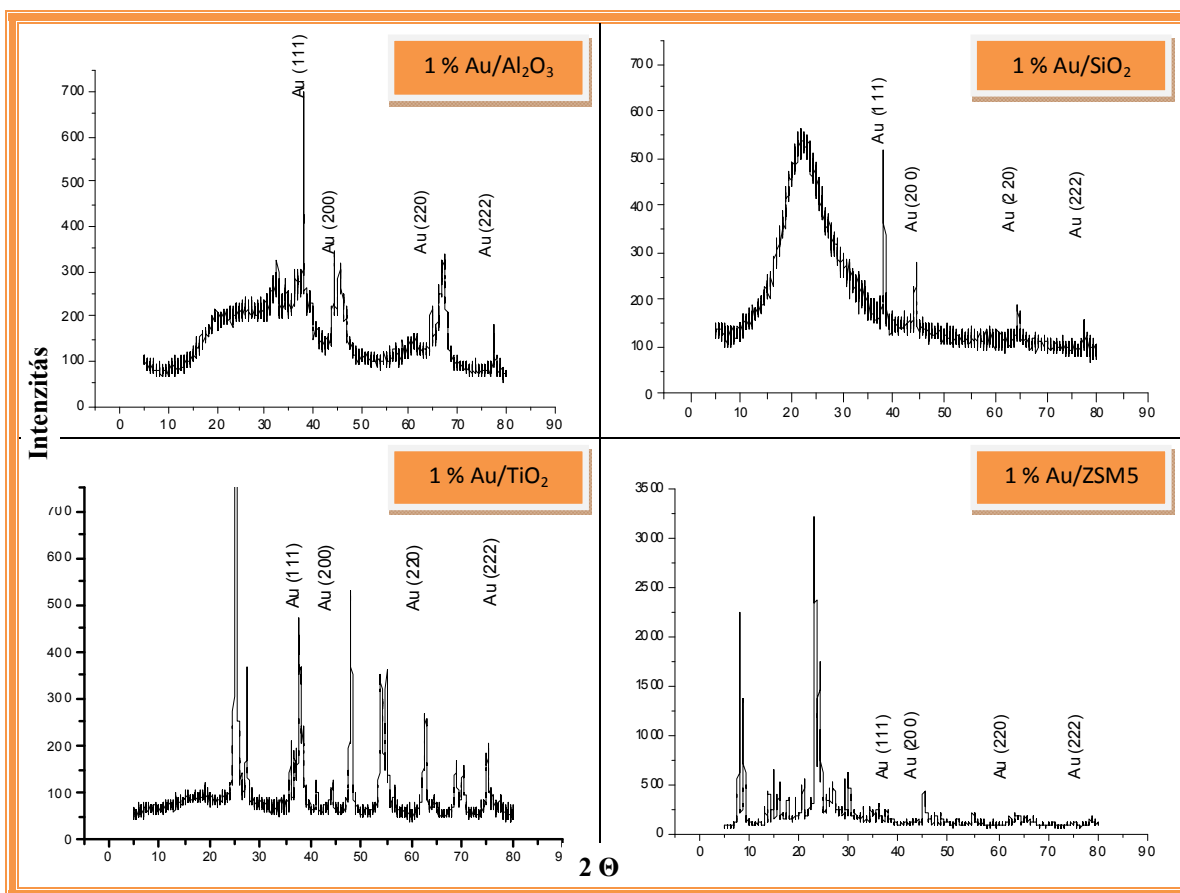
5. Mérési eredmények bemutatása és értelmezése



4. ábra 1% Au tartalmú Al₂O₃, SiO₂, TiO₂ és ZSM5 hordozós katalizátorok arany részecskék méreteloszlása

2. táblázat Az arany tartalmú különböző hordozós katalizátorok arany tartalmának átlagos részecske mérete és diszperzitása

Katalizátor	Átlagos részecskeméret (nm)	Diszperzitás
1% Au/CeO ₂	1,9	0,74
1% Au/Al ₂ O ₃	5,5	0,26
1% Au/MgO	2,1	0,67
1% Au/TiO ₂	12,4	0,11
1% Au/SiO ₂	6,5	0,21
1% Au/norit	5,7	0,25
1% Au/H-ZSM-5	3,3	0,33



5. ábra 1% Au tartalmú Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 és ZSM5 hordozós katalizátorok arany részecskék XRD felvételei

Az 1% Au/ TiO_2 esetben kapott röntgen diffraktogrammon jól azonosíthatók az anatózra [$2\theta = 25,3^\circ$ (101), $37,8^\circ$ (004), $48,0^\circ$ (200), $53,8^\circ$ (105), $54,9^\circ$ (211) és a $62,5^\circ$ (204)] jellemző reflexiók. A rutilra [$2\theta = 27,3^\circ$ (100), $36,1^\circ$ (101) $41,2^\circ$ (111) és $56,6^\circ$ (211)] jellemző reflexiók alapján megállapítható, hogy a TiO_2 hordozós katalizátor jellemzően anatóz szerkezetűnek azonosítható (5.C ábra). Az Al_2O_3 és a SiO_2 hordozós katalizátorok esetében egy jellemző reflexiót kapunk a hordozóra és emelet az aranyra jellemző reflexiókat kapjuk. A ZSM-5 esetében a 7-9 és a 23-25 2θ értékeknél kapott reflexiók a zeolit kristályszerkezetéhez azonosíthatóak. Az aranyra kapott értékek intenzitása kisebb, mint a többi hordozó esetében ebből arra következtethetünk, hogy a részecskék egy része a zeolit belső pórusa vándorolt.

5. Mérési eredmények bemutatása és értelmezése

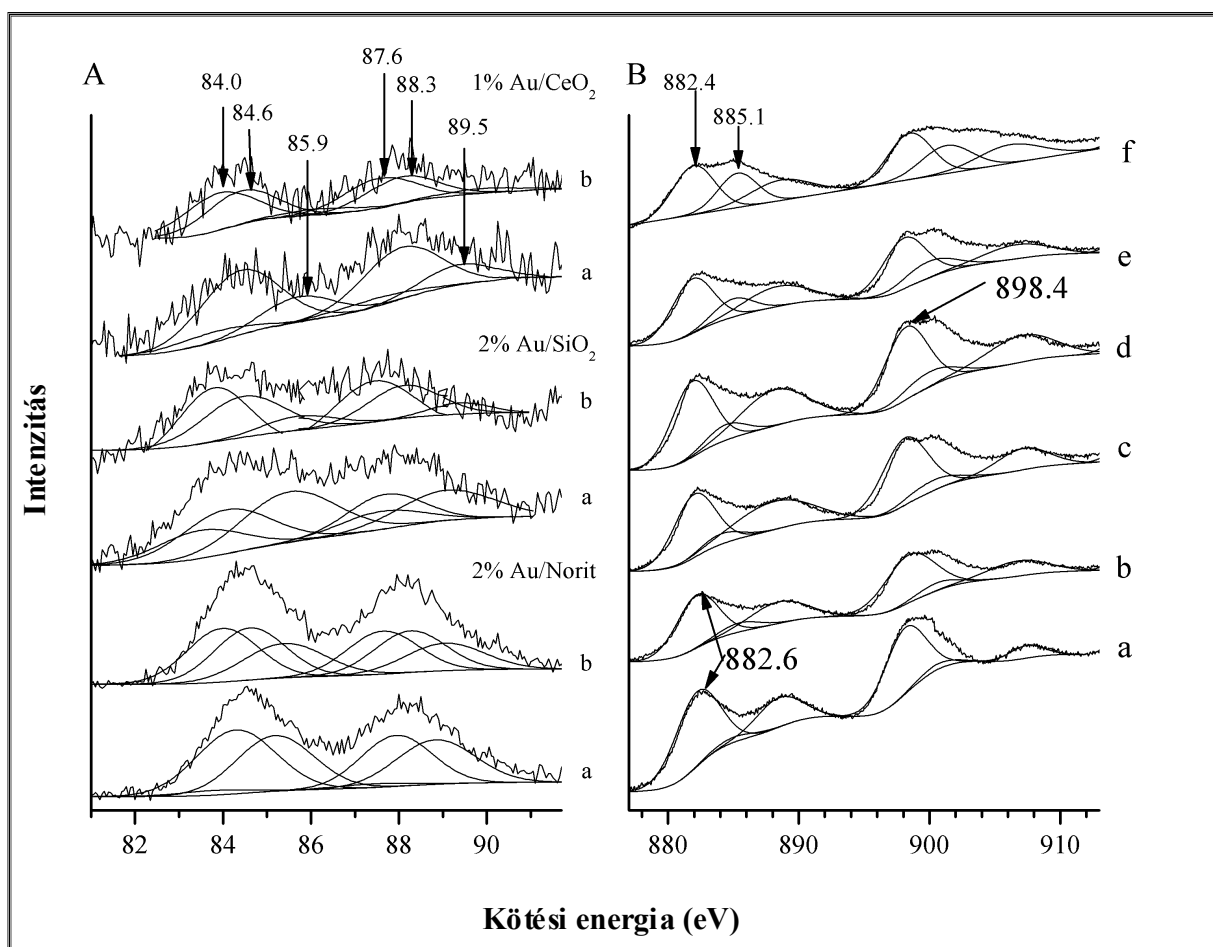
5.1.2. Diszperzitások meghatározása

A kísérleteink során alkalmazott katalizátorok arany tartalmának átlagos részecskeméreteit és a hozzájuk tartozó diszperzitás értékeket a **2. táblázat** tartalmazza. A diszperzitások közelítő értékeinek meghatározását az **(1. egyenlet)** segítségével végeztük, ahol a fém atom tömege $A = 196,967 \text{ g/mol}$, a fém sűrűsége $\rho = 19,3 \cdot 10^6 \text{ g/m}^3$ és egy fém atom helyigénye $\delta = 7,2 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$ értékekkel számoltunk.

5.1.3. Au minták XPS jellemzése

Néhány hordozós Au katalizátor XPS spektrumát mutatja a **6. ábra**. Az Au 4f tartományában az arany három állapotának kötési energiáit kaptuk: 84,0 eV az Au^0 -nál, 84,6 eV-ot Au^{1+} és az Au^{3+} -nál 85,9 eV^{52,89,90}. Az oxidált arany minták XPS spektrumának mennyiségi elemzése kimutatta, hogy az Au^{3+} mellett az arany egy része Au^{1+} állapotban van. Az arany katalizátor 673 K-es redukciója az Au^{3+} és Au^{1+} az Au^0 -vá átalakulásához vezetett, de az Au^{1+} nem tűnt el teljesen. Valószínű oka, hogy az arany nanorészecskékből az Au^{1+} -ot stabilizálja a hordozó.

Az oxidált Au/CeO₂ katalizátor CeO₂ XPS tartományának vizsgálata alapján a meghatározó csúcsok 882,6 és 898,4 eV-nál jelentkező domináns csúcsok a Ce^{4+} állapotának tulajdonítható. A 885,1 és 900,4 eV-nál kapott vállak azonban feltárták a Ce^{3+} jelenlétét a kiindulási anyagnál⁹¹⁻⁹³. Az a tény, hogy a Ce^{3+} kötési energiái már akkor megjelentek, amikor az arany a hordozóra került azt feltételezi, hogy az arany és CeO₂ közötti erős kölcsönhatás a Ce^{4+} részleges redukcióját okozta. Hasonló jelenséget tapasztaltak néhány Pt fém esetében is CeO₂ hordozón^{52,93}. Ezek a tulajdonságok sokkal nyilvánvalóbbá váltak az Au/CeO₂ katalizátor magas hőmérsékletű redukciója után. A 2% Au/SiO₂ oxidációja után az Au 4f tartományánál kapott csúcsok az Au^{3+} , Au^{+} és Au^0 jelenlétét mutatják. A 673 K-es redukció növelte az Au^0 csúcs intenzitását, de hasonlóan az 1% Au/CeO₂-hoz nem tűntette el az Au^{+} a felületről. Az oxidált Au/norit mintánál egyenlő mennyiségben volt az Au^{3+} és az Au^{+} , redukció után az Au^0 -nál lévő kötési energia csúcs szintén megjelentt, de az Au^{3+} és az Au^{+} jelek továbbra is jelen voltak.



6. ábra (A) az Au 4f tartományának XPS spektruma 1% Au/CeO₂, 2% Au/SiO₂ és 2% Au/norit hordozók esetében: (a) oxidálva 573 K-en, (b) redukálva 673 K-en 1 órát. (B) 1% Au/CeO₂ cérium tartományának XPS spektruma: (a) oxidálva 573 K-en, majd különböző hőmérsékleten redukálva, (b) 373 K, (c) 473 K, (d) 573 K, (e) 673 K és (f) 773 K-en.

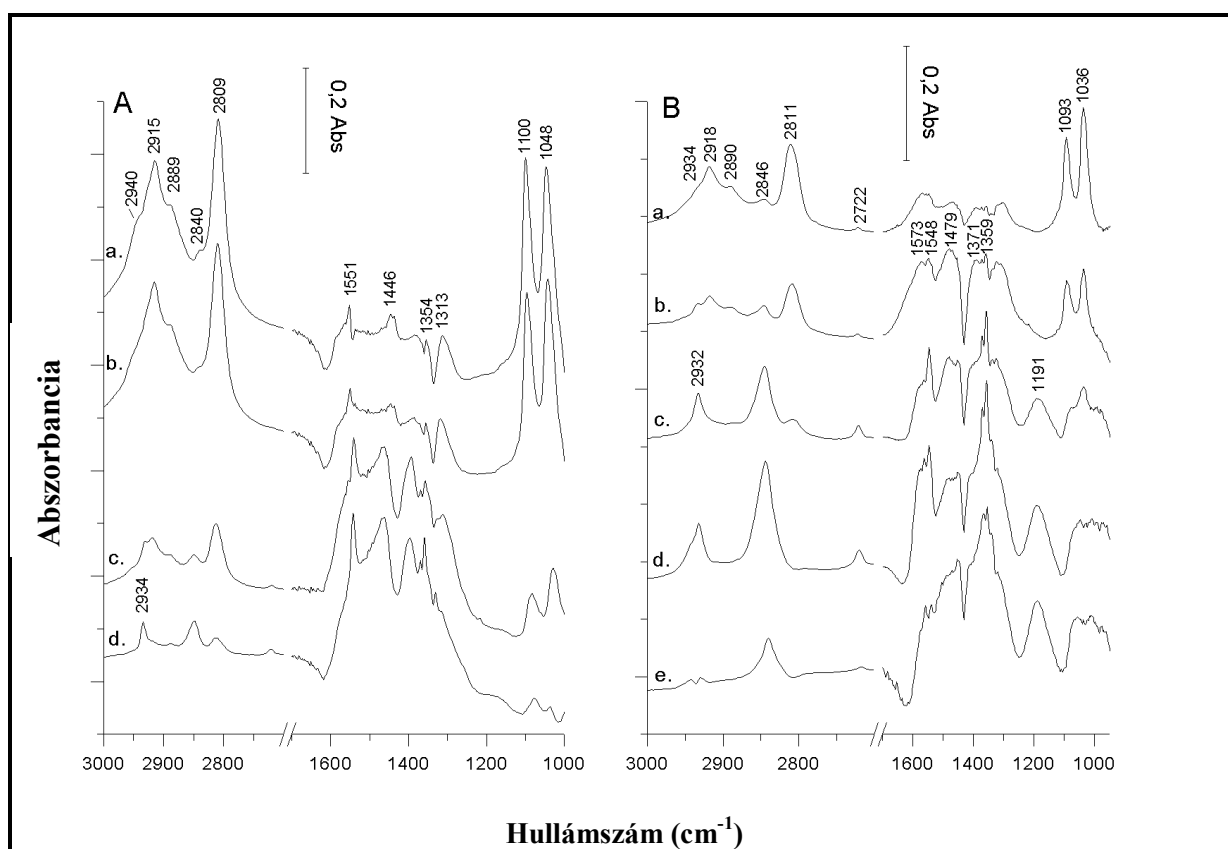
5. Mérési eredmények bemutatása és értelmezése

5.2. Reaktánsok katalitikus bontása és reformálása

5.2.1. Metanol vizsgálata

5.2.1.1. Infravörös spektroszkópiás mérések

A **7.A ábrán** mutattuk be a metanol adszorpciójának IR spektrumát a tiszta CeO_2 -on ($T_R = 673 \text{ K}$) 300 K-en és különböző hőmérsékletekre felfűtve a mintát folyamatos szívatas mellett. 300 K-en 2,940; 2,915; 2,889; 2,840 és 2,809 cm^{-1} -nél figyeltünk meg elnyelési sávokat a C-H rezgési tartományban.



7. ábra FTIR spektrum a metanol adszorpcióját követően CeO_2 (A) és 1% Au/CeO_2 (B) 300 K-en és az azt követő szívatas után különböző hőmérsékleteken.
a, 300 K; b, 373 K; c, 473 K; d, 573 K; e, 673 K

Az alacsony frekvenciájú tartományban két domináló csúcsot láthatunk 1,100 és 1,048 cm^{-1} -nél. Az adszorbeált réteg hőkezelése során azt tapasztaltuk, hogy csökkennek az intenzív csúcsok. Ugyanakkor a kisebb csúcsok, illetve vállak 2,934-2,944; 2,840 és 1,551 cm^{-1} -nél hangsúlyosabbá váltak. Különböző spektrális jellemzőket találtunk a metanol adszorpciójánál

5. Mérési eredmények bemutatása és értelmezése

az 1% Au/CeO₂-on is (**7.B ábra**). 300-373 K között különböző intenzitású abszorpciós sávok jelentek meg 2,934; 2,918; 2,890; 2,846; 2,811; 1,573; 1,548; 1,479; 1,371; 1,093 és 1,036 cm⁻¹-nél. Fontos megemlíteni, hogy a metanol adszorpciója során mindkét mintán megjelenik a jól ismert két sáv az OH frekvencia tartományban 3,667 és 3,687 cm⁻¹-nél (az ábrán nincs feltüntetve), ezek jelzik, hogy a felületi OH csoportok a metanollal reagálva elfogynak és metoxi csoportokat eredményeznek az alábbi egyenlet szerint:



A mintát 473 K-re fűtve jelentős változás megy végbe az Au/CeO₂ IR spektrumában: a 2,918; 2,890 és 2,811 cm⁻¹-nél látható sávok intenzitása jelentősen lecsökken. Ellentétben a következő hullámszámoknál intenzívebb sávok fejlődnek: 2,932; 2,844; 2,722; 1,565-1,545; 1,370; 1,359 és 1,191 cm⁻¹-nél. A CH₃OH : H₂O (1:1) együttes adszorpciója csak egy enyhe különbséget eredményezett az IR spektrumban a víz nélküli spektrumhoz képest. Annak érdekében, hogy az elnyelési sávok azonosítását alátámasszuk, meghatároztuk a HCOOH adszorpciójának FTIR spektrumát CeO₂-on és Au/CeO₂-on. Intenzív vonalakat figyeltünk meg 2,850; 1,540-1,558; 1,381-1,355 és 1,307 cm⁻¹-nél. A **3. táblázatban** a metanol adszorpciójának a jellegzetes rezgéseit gyűjtöttük össze, és a lehetséges bomlási termékeket is bele vettük az eredményekbe a korábbi tanulmányok figyelembe vételével^{36,37,94-99}.

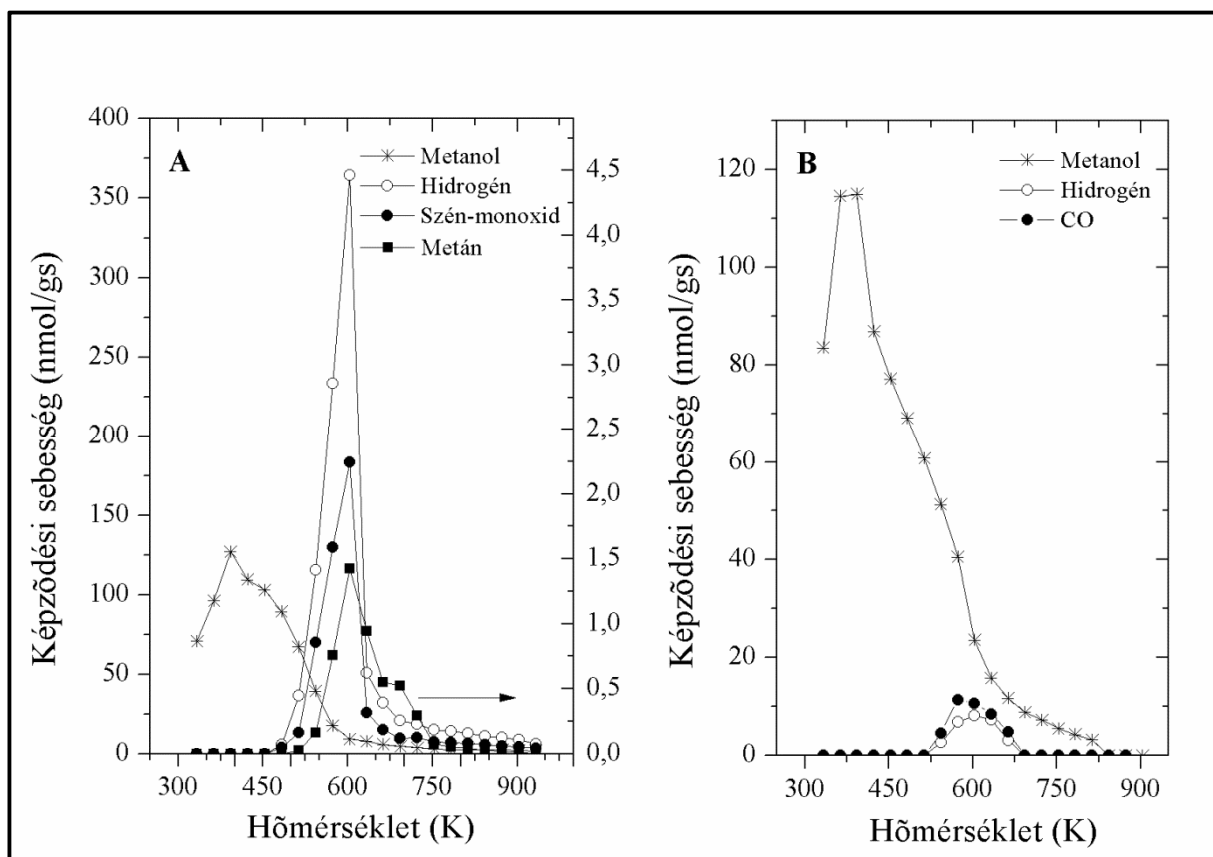
3. táblázat A felületi formák és a hozzájuk rendelt hullámszámok a metanol adszorpcióját követően megfigyelt FTIR spektrumok alapján különböző szilárd felületeken

Különböző felületeken adszorbeált csoportok	Hullámszám (cm ⁻¹)
Metoxi CeO ₂ -on; T _R = 523 K ⁹⁵	2,921; 2,883; 2,802; 1,103; 1,061
Metoxi CeO ₂ -on; T _R = 673 K ⁹⁵	2,922; 2,843; 2,782; 1,075; 1,061
Formiát Ti ⁴⁺ ³⁷	2,864; 1,560 - 1,578; 1,378 - 1,381; 1,349 - 1,369
Formiát Au/TiO ₂ -on ³⁷	2,948; 1,632; 1,308
Formaldehid Au/TiO ₂ -on ³⁷	2,844; 2,731; 1,596
Formiát CeO ₂ -on [jelen tanulmány]	2,850; 1,558 - 1,540; 1,381 - 1,357; 1,307

5. Mérési eredmények bemutatása és értelmezése

5.2.1.2. Hőmérséklet programozott deszorpciós mérések (TPD)

A különféle termékekre vonatkozó TPD spektrumok a metanol 333 K-en történő adszorpcióját követően 1% Au/CeO₂-on a **8. ábrán** láthatóak. A metanol deszorpciója 333 K körül gyengén indul be és 400 K körül éri el a maximumot. Ugyanakkor különböző vegyületek deszorpcióját is megfigyeltük: H₂ (T_p = 600 K), CO (T_p = 600 K) és egy nagyon kis mennyiségű CH₄ (T_p = 600 K). Tiszta CeO₂-on a metanol deszorpcióját T_p = 375 K körül tapasztaltuk, mellette egy kevés H₂ és CO mennyiséget figyeltünk meg (T_p = 600 K) (**8.B ábra**). Az Au/SiO₂ TPD spektrumán a metanol csak egy kis csúcsot adott T_p ≈ 473 K-el, és a H₂ és CO parányi deszorpciós mennyisége magasabb hőmérsékleten T_p = 800 K-nél volt tapasztalható.

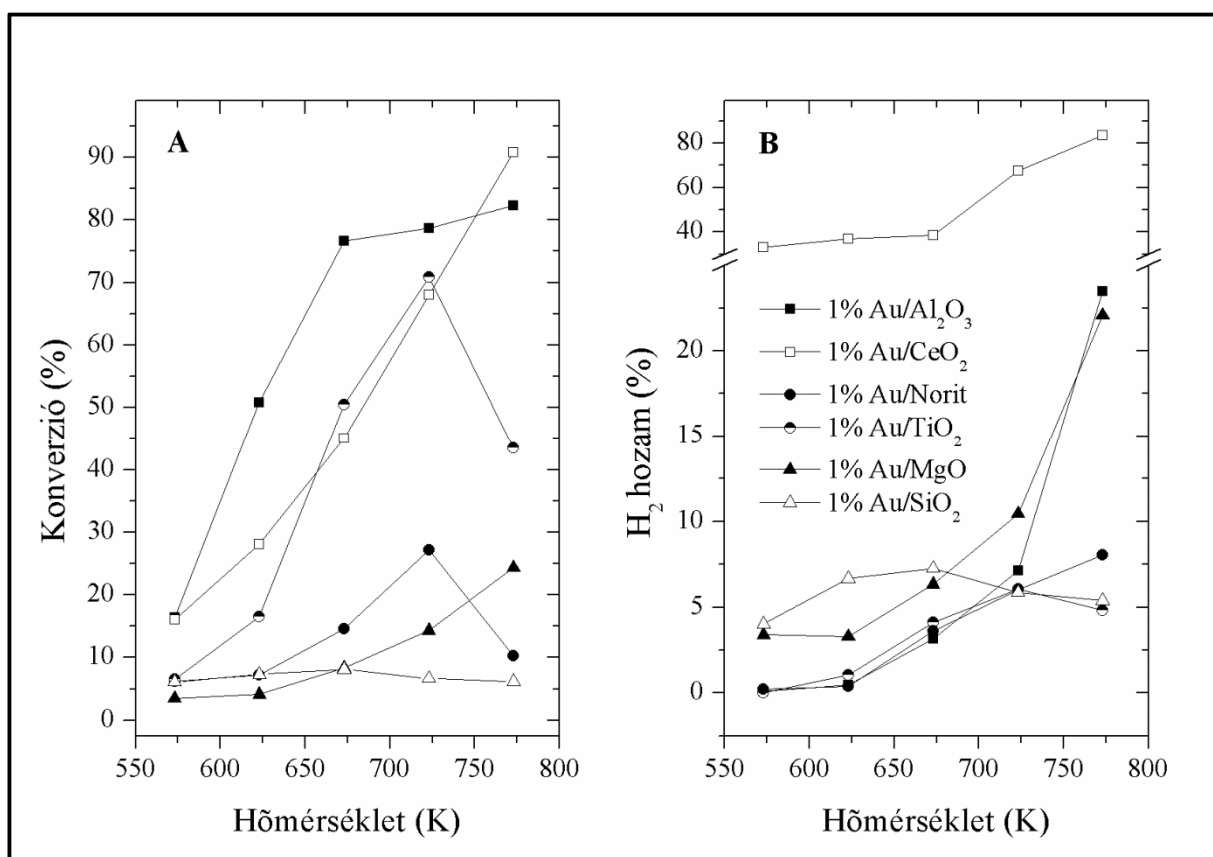


8. ábra A metanol 333 K-en történő adszorpcióját követő TPD spektrum 1% Au/CeO₂-on (A) és tiszta CeO₂-on (B).

5. Mérési eredmények bemutatása és értelmezése

5.2.1.3. Metanol bomlása

A **9.A ábra** mutatja be a metanol konverzióját különböző hordozós arany katalizátorokon. Jól látszik, hogy az arany katalizátor katalitikus teljesítményét drámaian befolyásolja a hordozó természete. A legaktívabb katalizátorokon, az Au/CeO₂-on és az Au/Al₂O₃-on a bomlás megkezdődik 500 K körül és a teljes konverziót 773 K-nél közelítették meg. Érdekes módon az Au/TiO₂-on és az Au/noriton a metanol konverziója csak 723 K-ig nő, azután leesik alacsonyabb értékekre. A kevésbé aktív Au/SiO₂-on: a bomlás mértéke 773 K-en csak 5-6%. A mért konverziók alapján 573-673 K tartományban a hordozók hatékonysága csökkenő sorrendben: CeO₂ > Al₂O₃ > TiO₂ > MgO > norit > SiO₂.



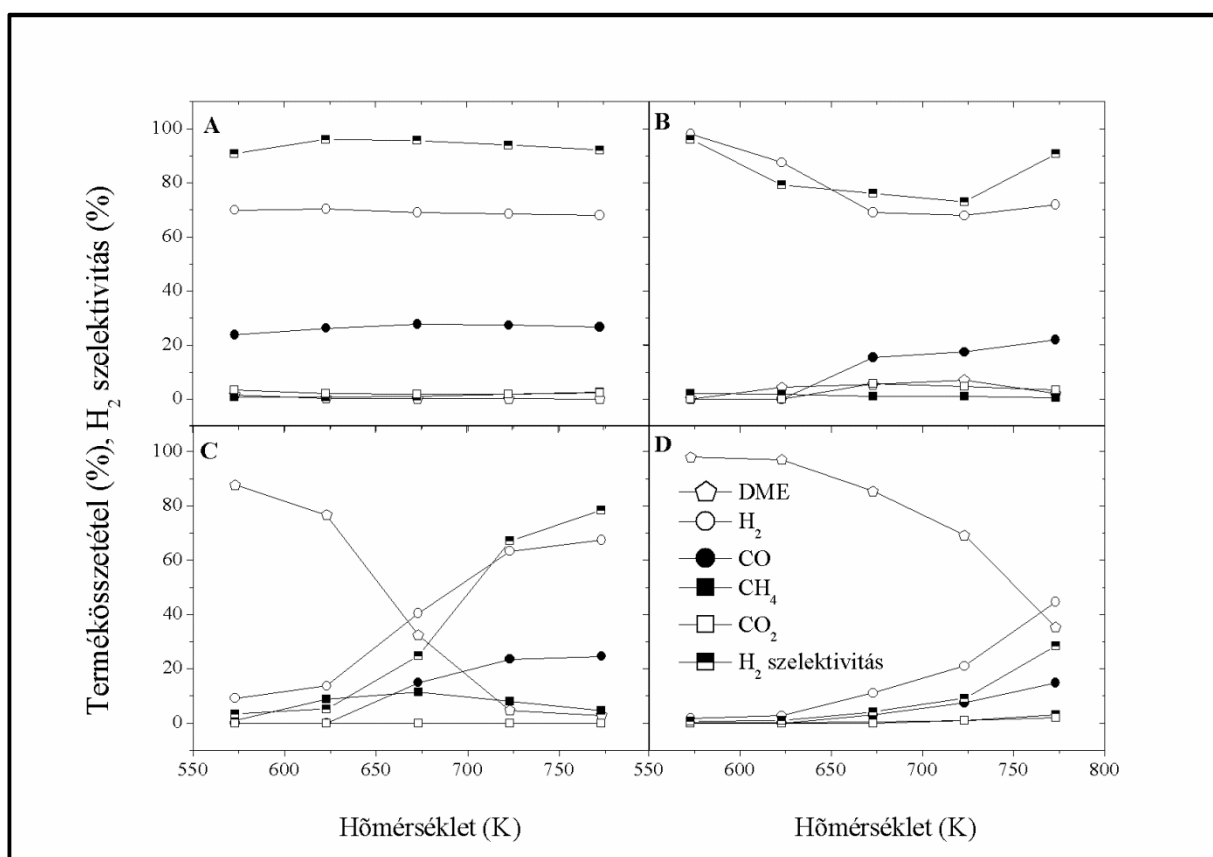
9. ábra Metanol konverziója (A) és a hidrogénképződés hozama (B) különböző hordozós arany katalizátorokon a hőmérséklet függvényében

Jelentős különbségek figyelhetők meg a katalizátorok között a termékeloszlásra vonatkozólag. A **10.A ábrán** látható, hogy az 1% Au/CeO₂-on a főbb termékek a H₂ (68%) és a CO (27%). 523 K-től DME is képződik ~ 5%-ban 573 K-ig, viszont majdnem teljesen

5. Mérési eredmények bemutatása és értelmezése

eltűnik a termékekből. Metánt és CO_2 -t csak 3-4%-ban találtunk. A hidrogén-tartalmú termékek között a H_2 szelektivitása nagyon magas volt, közel 90%. A bomlást 773 K-en időben követve csak a konverzióban találtunk lassú csökkenést a mért időintervallumban, ami 8 óra volt (**11.A ábra**). A termék összetétel is állandó maradt ezt jelezte, hogy a H_2/CO aránya mindvégig változatlan maradt, 2,5.

Hasonló képet kaptunk az 1% Au/MgO esetében, ahol fő termékként ismét H_2 és CO volt detektálható (**10.B ábra**). Más hidrogén tartalmú vegyületek képződése úgy, mint a metán, formaldehid és a dimetil-éter 3% alatt maradt. A hidrogén szelektivitása 80-90% közötti értéket adott, viszont a konverzió csak alacsony értéket ért el, még 773 K-en is csak 25% volt (**9.A ábra**). Ennek a katalizátornak az egyik fontos tulajdonsága a magas stabilitása; nem csökkent a konverzió értéke és a termékösszetétel sem 773 K-en 8 óra elteltével. A metanol bomlása 1% Au/norit-on főleg DME-t eredményezett egészen 673 K-ig (**10.C ábra**).



10. ábra A metanol bomlása során képződött termékek százalékos összetétele és a hidrogén szelektivitás 1% Au/CeO₂-on (A), 1% Au/MgO-on (B), 1% Au/norit-on (C) és 1% Au/Al₂O₃-on (D) különböző hőmérsékleteken

5. Mérési eredmények bemutatása és értelmezése

Magasabb hőmérsékleteken a H_2 és a CO a fő termék, ezek mellett kaptunk nagyon kis mennyiségű DME-t és metánt. Ennek eredményeképpen a hidrogén képződés szelektivitása a legtöbb esetben elérte a 80%-ot 773 K-en. A nagyon aktív 1% Au/ Al_2O_3 katalitikus viselkedése eltér a többitől, a dehidratációs tulajdonságának következtében a DME volt a domináns termék az egész reakció alatt. Még 773 K-en is több mint 30%-ban van jelen a termékek között (**10.D ábra**). A H_2 szelektivitás 30% alatt maradt még 773 K-en is. Az Au/ TiO_2 -n a DME és a CH_4 volt a fő termék a vizsgált hőmérséklettartományon belül (573-773 K). A kapott termék csak 20% H_2 -t tartalmazott. Ezen a hőmérsékleten hosszabb ideig figyelve a bomlást, a hidrogénképződés növekedett a metán rovására, viszont a hidrogén szelektivitása csak 21%-ot ért el még 8 óra alatt is.

Annak érdekében, hogy a különböző arany minták katalitikus viselkedését összehasonlítsuk, ábrázoltuk a H_2 hozamát a **9. ábra** a reakció hőmérsékletének függvényében. Tisztán látszik, hogy az Au/ CeO_2 messze a legaktívabb katalizátor. Ez a hatékonyság tovább fokozható, ha az arany tartalmat 5%-ra növeljük. Ebben az esetben a metanol konverziója több mint 90% volt már 673 K-en és a teljes bomlást 723 K-en értük el. Ez összefüggésben van azzal, hogy nagyon magas a hozam, mivel a nagy konverzió mellett több mint 90% képződött hidrogént kaptunk. Megjegyezzük, hogy a tiszta CeO_2 is mutatott katalitikus aktivitást a metanol bomlásában 673 K felett, de messze nem volt olyan aktív, mint az Au-tartalmú minták, különösen a hidrogéntermelésben. A katalitikus jellemzők összehasonlítására szolgáló jellegzetes adatok a tiszta és az arany tartalmú CeO_2 -ra vonatkozóan a **4. táblázatban** lettek bemutatva.

4. táblázat: A metanol bomlására jellemző adatok a tiszta CeO_2 és az 1% Au/ CeO_2 katalizátorokon

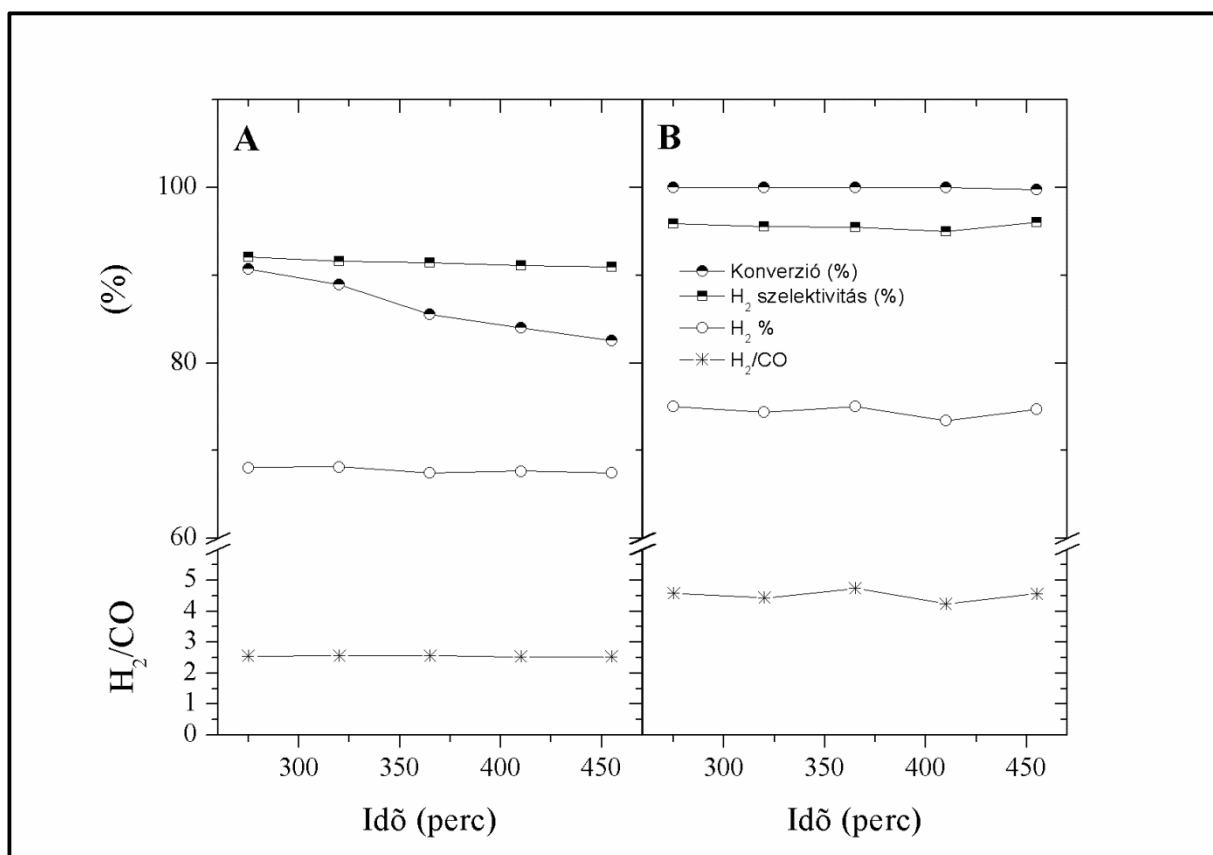
Katalizátor (673 K-en redukálva)	Konverzió (%)	673 K			Konverzió (%)	773 K		
		H_2 szelektivitás (%)	H_2 hozam	H_2/CO arány		H_2 szelektivitás (%)	H_2 hozam	H_2/CO arány
CeO_2	4,9	51,1	2,5	2,3	90,2	62,7	57,9	2,8
1% Au/ CeO_2	55,0	95,6	38,5	2,5	90,7	90,1	81,7	2,6
5% Au/ CeO_2	91,9	95,1	90,4	2,6	100,0	93,2	93,2	2,6

5. Mérési eredmények bemutatása és értelmezése

A legaktívabb 1% Au/CeO₂ katalizátoron kinetikai méréseket is végeztünk alacsony konverzióknál. A metanol parciális nyomását változtattuk, miközben a teljes áramlási sebességet 60 ml/min értéken tartottuk inert argon gázt adva a rendszerhez ballasztként. A metanol reakciója ilyen körülmények között első rendű kinetikát követett. Az aktiválási energiák meghatározását 565-645 K között hajtottuk végre. A metanol konverziója 2 és 12% között volt. Az Arrhenius egyenesekből 76,7 kJ/mol aktiválási energiát kaptunk a hidrogén képződésére és 87,5 kJ/mol-t a CO-ra.

5.2.1.4. Metanol reformálása

Vizet adva a reakcióhoz (CH₃OH/H₂O = 1:1) csak kis mértékben befolyásolta a konverzió értékeket Au/CeO₂-on, de jelentős volt a változás a termékképződést illetően. A relatív hidrogén tartalom 68%-ról 75%-ra nőtt és a CO 27%-ról 17%-ra csökkent 773 K-en. Ezzel egy időben a CO₂ képződés elérte a 7%-ot. A DME és a formaldehid alacsony hőmérsékleten szintén kevesebb mértékben képződött.



11. ábra Metanol bontása (A) és víz reformálása (CH₃OH : H₂O = 1:1) (B) 1% Au/CeO₂-on 773 K-en.

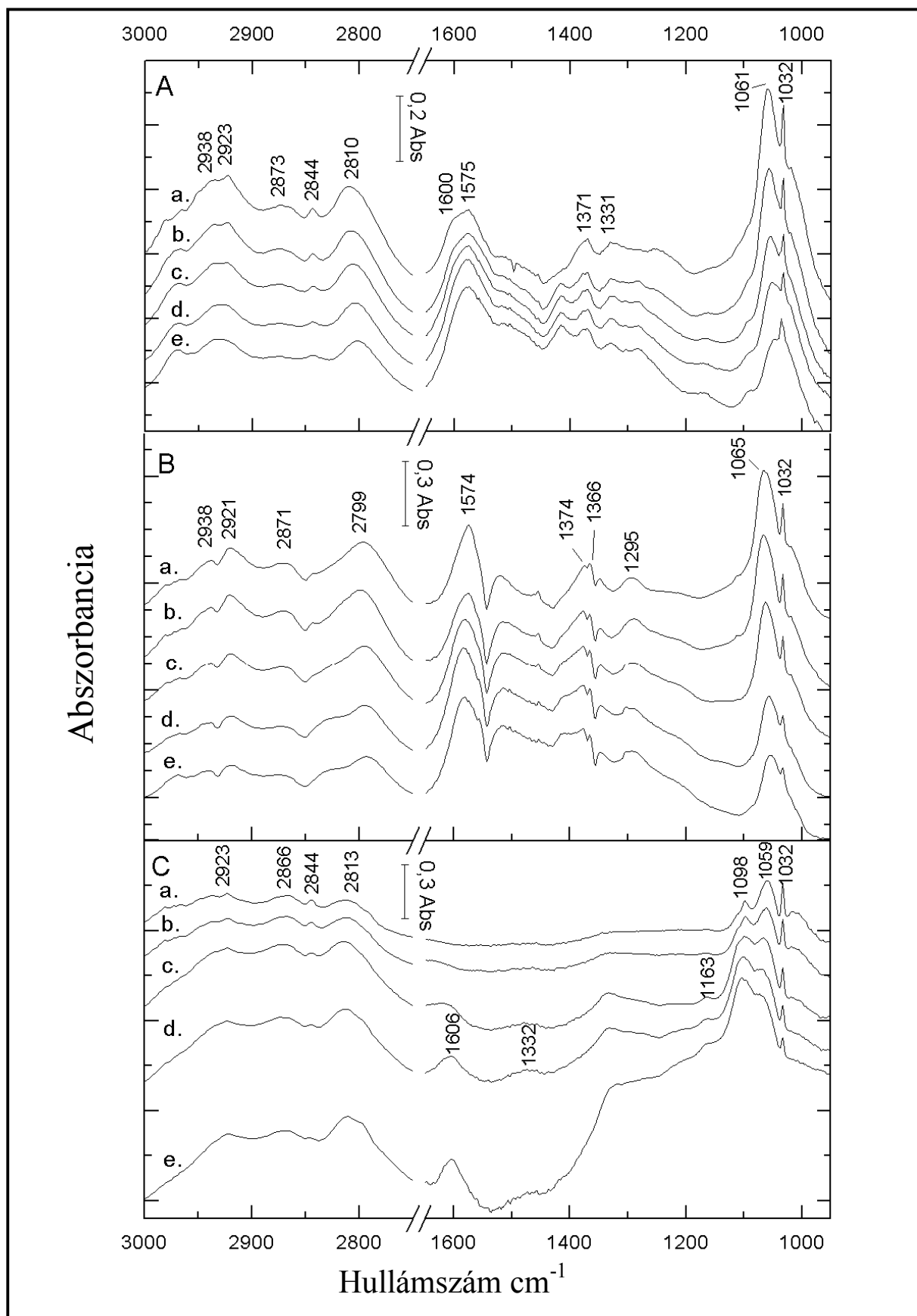
5. Mérési eredmények bemutatása és értelmezése

Mindennek eredményeként a hidrogén szelektivitás 623-773 K között 96-97% volt. Ebben az esetben a metanol bomlás magasabb stabilitást mutatott az alkalmazott katalizátorokon (**11. ábra**).

Hasonló változást tapasztaltunk a termék összetételében 1% Au/MgO-on. A hidrogén szelektivitás 95-97%-ra nőtt, viszont a konverzió csak 30%-ot ért el 773K-en, így a H₂ hozam kevesebb lett, mint 30%. A víztartalom növelése (CH₃OH/H₂O = 1:3) több képződött hidrogént eredményezett és némi növekedést a hidrogén szelektivitásban mindkét mintán. Nagy figyelmet fordítottunk az Au/Al₂O₃ viselkedésére. Azt vártuk, hogy a víz jelenléte kimozdítja az egyensúlyt és lecsökkenti a dehidratációs reakciót. Összhangban az elvárásokkal kevesebb lett a DME mennyisége és több a képződött hidrogén a termékben: de a hozzáadott víz hatása nem volt jelentős. A CH₃OH/H₂O = 1:1 elegynél a hidrogén szelektivitás 27%-ról 37-40%-ra nőtt, ennek a legkedvezőbb hőmérséklet 773 K volt.

5.2.1.5. *In situ* FTIR vizsgálatok

A **12.A ábra** azonos körülmények között felvett IR spektrumokat mutat be, amik a metanol bomlása közben lettek regisztrálva 1% Au/CeO₂-on különböző reakció hőmérsékleteken. A C-H nyújtási tartományban jól detektálható sávokat találtunk 2,981; 2,935-2,938; 2,923; 2,844 és 2,810 cm⁻¹-nél. Az alacsonyabb hullámszám tartományban is figyeltünk meg intenzív sávokat 1,600; 1,575; 1,371; 1,330; 1,061 és 1,032 cm⁻¹-nél. A hőmérsékletet fokozatosan emelve 573 K-ről 773 K-re, megfigyelhető változás csak az 1,600 cm⁻¹-nél lévő sáv eltűnésében és az 1,416 cm⁻¹-nél egy új spektrális tulajdonság fejlődésében volt. A kép nem változott jelentősen ezen a katalizátoron a metanol + víz (1:1) reakciójában. Hasonló spektrumot kaptunk tiszta CeO₂-on egy csekély eltéréssel az abszorpciós sávok helyzetében (**12.B ábra**). Az 1% Au/MgO vizsgálata során kapott eredmények a **12.C ábrán** láthatóak. Ebben az esetben a magas frekvencia tartományában azonos spektrális jelleget figyeltünk meg, mint a CeO₂ hordozós minták esetében. Az alacsony frekvencia tartományban viszont az 1,575 és az 1,371 cm⁻¹ csúcsok hiányoznak.



12. ábra: In situ IR spektrumok 1% Au/CeO₂ (A), CeO₂ (B) és 1% Au/MgO-on (C) a metanol bomlása során 573-773K között. (a) 573 K, (b) 623 K, (c) 723 K, (d) 723 K, (e) 773 K.

5.2.1.6. Eredmények értelmezése

A metanol adszorpciója és deszorpciója során kapott eredmények értelmezése előtt beszéljünk először a legfontosabb felfedezésekről a metanol és a fém egykristály felületek kölcsönhatásának vizsgálatakor, ami számos kutatás témája volt. Általánosan elfogadott, hogy a metanol disszociációjának fő útja Pt-fémeken az O-H kötés szakadás, ami metoxi-csoport képződésével jár¹⁰⁰⁻¹⁰⁵. Viszont az XPS, SIMS és TPD-re alapozott eredmények a bimolekuláris mechanizmust javasolják,



amelyben a két szomszédos adszorbeált metanol molekula hoz létre egy metoxi csoportot, egy metil csoportot és egy víz molekulát a felületen¹⁰⁶. Ez a javaslat széleskörű vitát váltott ki az irodalomban, ami arra enged következtetni, hogy a metanol disszociációjának ez az új útja nem teljesen utasítható el¹⁰⁷⁻¹¹⁰. A tömbi arany sokkal kevésbé reaktív a metanol iránt, mint a Pt fémek: nincs bizonyíték a metanol disszociációjára 100 K-re való fűtése után az adszorbeált metanolnak tiszta Au(111)-n^{111,112}. Méréseink során oxigént adszorbeáltattunk a felületre, feltételezve, hogy az oxigén atomok támogatják a metanol disszociációt és a metoxi-csoport képződését, de ezt nem tudtuk kimutatni vibrációs spektroszkópiával. Sokkal nagyobb reaktivitást vártunk el az arany nanorészecskéktől, amit azt számos reakcióban is mutattak^{2,12,25-32}.

A metanol adszorpciójának FTIR tanulmányozása tiszta cérium-dioxidon és CeO₂ hordozós katalizátorokon számos kutatás témája volt^{36,37,94-99}. Metoxi-csoportokat adszorbeáltattak a CeO₂ felületére, ennek eredményeként különböző felületi formákat találtak: egyszeresen koordinált (Ce-OCH₃), kétszeres kapcsolódást (Ce₂-OCH₃) vagy háromszoros kapcsolódást (Ce₃-OCH₃) különböztetnek meg⁹⁵. A korábbi tanulmányok eredményeire alapozva (**3. táblázat**) az Au/CeO₂ esetében 2,915 és 2,809 cm⁻¹-nél megjelenő jelentősebb sávok az aszimmetrikus és a szimmetrikus kötésnyúlási rezgéshez rendelhetőek, míg az 1,100 és 1,048 cm⁻¹-es csúcsok a vibrációs vagy a CH₃O-csoport ν(OC) vegyértékrezgése (**7.B ábra**). Gyakorlatilag ugyanolyan spektrumot kaptunk a tiszta CeO₂ esetében is (**7.A ábra**), amiből arra következtethetünk, hogy az adszorbeálódott metoxi csoport a hordozóhoz kapcsolódik. Megjegyezzük, hogy volt spektrális jele a **10. reakcióban** képződött adszorbeált

5. Mérési eredmények bemutatása és értelmezése

metil csoportnak, aminek jelenlétét az alábbi adszorpciós sávok mutatják 2,920-2,945; 1,340-1,356 és 1,175-1,195 cm^{-1} -nél Rh(111)-en és TiO_2 felületen^{113,114}. Drámai változás következik be mind a magas mind az alacsony frekvencia tartományban Au/ CeO_2 -on 373 K körül, viszont ezt a változást az adszorpciós rétegben nagyon valószínű, hogy az arany idézi elő. Ennek oka lehet az adszorbeált CH_3O koordinációjában bekövetkező változás vagy más felületi formák képződésének az eredménye. Egy másik feltevés az intenzív új sávok megjelenésére 373 K körül a formaldehid képződése,



amelyre jellemző vibrációs sávok 2,846; 2,722 és 1,596 cm^{-1} -nél figyelhetőek meg és/vagy a formiát csoport képződése



amelynek jelenlétét 2,932; 1,570; 1,370 és 1,359 cm^{-1} -nél lévő adszorpciós sávok jelzik (3. táblázat).

Az arany szerepe a TPD spektrumokból is kiolvasható. Amiben arany hatására nem csak a metanol deszorpciójának növekedése jelenik meg, de a termékek képződésének a növekedése is. Feltételezhetjük, hogy mind a metoxi képződése és ennek továbbalakulása más felületi vegyületekké növekedik az aktív Au/ CeO_x határfelülettel. Ezen túlmenően az adszorbeált csoportok velejárója a cérium-dioxid hordozón, hogy vándorolnak az aktív helyek felé.

A hordozós Au katalizátorok különféle katalitikus viselkedést mutatnak az alkalmazott hordozótól függően. Míg a metanol nagy mértékben reagált Au/ CeO_2 -on és Au/ Al_2O_3 -on, addig Au/ SiO_2 -on és Au/norit katalizátorokon nagyon kicsi aktivitást figyeltünk meg. Az Au/MgO és Au/ TiO_2 mérsékelt aktivitást mutatott. Köztudott, hogy az alumínium-oxid erős Brönstead savként igen aktív a metanol dehidratációjában.



5. Mérési eredmények bemutatása és értelmezése

Habár az alumínium-oxidon adszorbeált arany nanorészecskék befolyásolják a reakcióutat, amely hidrogénképződéshez vezet, különösen magas hőmérsékleteken, viszont a hidrogén tartalom és a szelektivitás nem volt több, mint 30 és 28% 773 K körül.

Az Au/CeO₂ nagy aktivitásának magyarázatában egy fontos tényező, hogy a tiszta CeO₂ szintén katalizálja a metanol bomlását (**4. táblázat**). Ez a katalitikus hatás azonban csak magas hőmérsékleten jelentkezett (723-773 K), ekkor már a hidrogén hozam is elérte a 60%-ot. 673 K-en a metanol konverziója csak 5% volt, míg az 5% Au/CeO₂-on több mint 90%-ot mértünk. Mindezek a tulajdonságok egyértelműen arra utalnak, hogy kölcsönhatás van az Au nanorészecskék és a CeO₂ hordozó között. Feltételezhetjük, hogy az Au/CeO₂ nagyon aktív centrumokat tartalmaz. Ez feltehetőleg az Au és a részlegesen redukált CeO_x közötti határfelületen van, ahol egy elektromos kölcsönhatás jön létre az Au és az n-típusú CeO₂ félvezető között. Ezt a jelenséget először a Ni és az n-típusú TiO₂ között figyelték meg^{77,78}. Bár további vizsgálatok szükségesek ennek az érdekes jelenségnek a tisztázására, figyelembe véve a könnyű metoxi képződést a metanol adszorpciójának és reakciójának tanulmányozása során szilárd felületen (**3. táblázat, 7. ábra, 12. ábra**), nagyon valószínű, hogy a metoxi csoportban az egyszeres C-H kötés szakadása



a sebesség meghatározó lépés a metanol bomlása során.

Víz hozzáadása a metanolhoz megváltoztatta a termék összetételét és a hordozó természetétől függően növelte a hidrogénképződést különböző mértékben. A legjobb eredményt ismét az Au/CeO₂ katalizátoron kaptuk, ebben az esetben tapasztaltuk a legnagyobb hidrogén növekedést és a CO tartalom csökkenését a termékekben. Ezt a változást leginkább a hidrogén tartalmú vegyületek alapján számolt hidrogén szelektivitása és a hidrogén hozam értékekkel lehet szemléltetni. Ez utóbbi elérte a 97%-ot víz jelenlétében. Az elért eredmény az Au/CeO₂ víz-gáz reakcióban való hatékonyságának tulajdonítható. A víz jelenléte kevésbé volt hatással a hidrogénképződésre Au/noriton, nagyon valószínű, hogy ez az aktív OH csoportok hiányának tulajdonítható, amelyet a víz-gáz reakció lejátszódása megkövetelne.

5. Mérési eredmények bemutatása és értelmezése

5.2.1.7. Főbb konklúziók

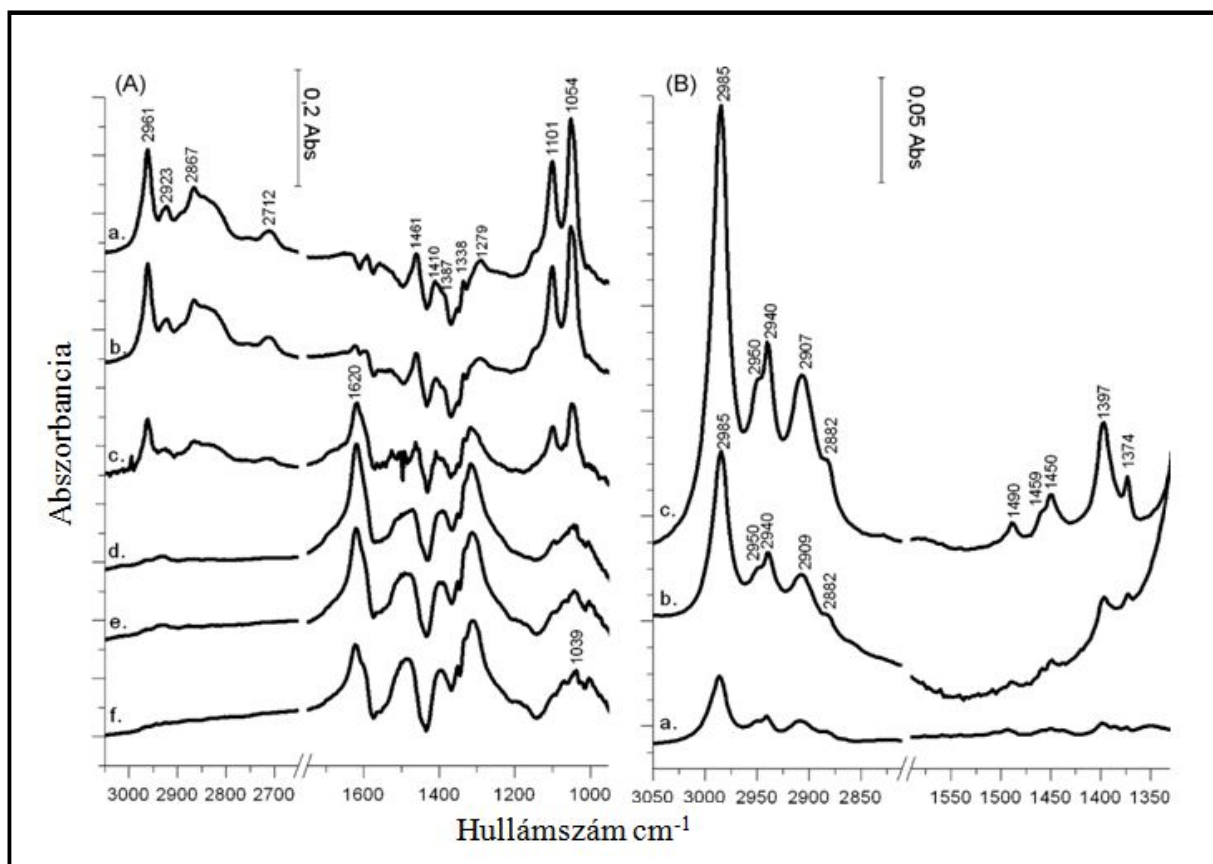
- (i) Az arany nanorészecskék katalitikus tulajdonsága a metanol bomlásában és a reformálásában érzékenyen függ a hordozó természetétől. A legmagasabb aktivitást mindkét reakcióban az Au/CeO₂ katalizátoron mértük és a legalacsonyabbat az Au/SiO₂-on. Au/Al₂O₃-on a jellemző reakcióút a dehidratációs reakció volt.
- (ii) Az infravörös mérések kimutatták a metoxi csoport képződést mind az aranyon mind CeO₂ hordozón is.
- (iii) A metanol reformálását szintén katalizálta az Au/CeO₂ 96-97%-os H₂ yielddel. Nem volt tapasztalható a katalizátor dezaktiválódása 10 óra reakció idő elteltével sem.

5. Mérési eredmények bemutatása és értelmezése

5.2.2. Etanol vizsgálata

5.2.2.1. Infravörös spektroszkópiás mérések

13. ábra mutatja az IR spektrumait az 1% Au/CeO₂-on 300 K-en adszorbeált etanolnak, majd ezt követően különböző hőmérsékletre felfűtve folyamatos szívatas közben. 300 K-en intenzív abszorpciós sávokat figyeltünk meg 2961, 2923, 2867, 2712 cm⁻¹-nél a C-H-rezgési tartományban. Alacsonyabb frekvenciáknál 1461, 1410, 1387, 1338, 1279, 1101 és 1054 cm⁻¹-nél azonosítottunk sávokat. A minta fűtése valamennyi sáv csökkenését okozta, valamint új spektrális változás is megjelent 1620 cm⁻¹-nél, amelynek intenzitása 573 K-ig növekedett majd a hőmérséklet további emelésével csökkent.



13. ábra Az etanol 300 K-en történő adszorpcióját követő FTIR spektrumok 1% Au/CeO₂-on (A) és folyamatos szívatas közben különböző hőmérsékleteken: (a) 300 K, (b) 373 K, (c) 473 K, (d) 573 K, (e) 673 K, (f) 773 K. (B) FTIR spektrumok SiO₂-n (a), 1% Au/SiO₂ (b) és 5% Au/SiO₂-n (c) 300 K-en történő adszorpciót követő 473 K-re történő felfűtés után folyamatos szívatas közben

5. Mérési eredmények bemutatása és értelmezése

5. táblázat Az etanol különböző CeO₂ hordozós katalizátorokon 300 K-en történő adszorpciója során képződött etoxi csoportok IR rezgései

Jellemző rezgések	CeO ₂ ¹¹⁵	CeO ₂ (jelen munka)	Rh/CeO ₂ ¹¹⁶	Pt/CeO ₂ ⁴⁷	Au/CeO ₂ ⁵²	Au/CeO ₂ (jelen munka)	Au/SiO ₂ (jelen munka)
$\nu_{as}(\text{CH}_3)$	2960	2966	2981	2981	2971	2961	2985
$\nu_{as}(\text{CH}_2)$	-	2927	2934	-	2933	2923	2940
$\nu_s(\text{CH}_3)$	2836	2896	2911	2896	2904	-	2907
$\nu_s(\text{CH}_2)$	-	-	2878	2872	2875	2867	2882
$\delta_{as}(\text{CH}_2)$	1473	1447	1478	-	1478	-	1490
$\delta_{as}(\text{CH}_3)$	-	-	1450	1445	1449	1461	1450
$\delta_s(\text{CH}_3)$	1383	-	1399	1391	1399	1387	1397
$\delta_s(\text{CH}_2)$	-	1297	-	1264	1362	-	1374
$\omega(\text{CH}_2)$	-	-	-	-	1333	-	-
$\nu(\text{OC})$ mono-	1107	1114	1080	1100	1109	1101	-
$\nu(\text{OC}) / \nu(\text{CC})$	-	1064	-	1072	1065	1084	-
$\nu(\text{OC})$ bi-	1057	1048	1038	1042	1038	-	-

Látszólag azonos spektrumot kaptunk az etanol CeO₂-on történő adszorpciójakor azzal a különbséggel, hogy az 1620-as sáv ebben az esetben nem volt detektálható. Hasonló spektrális jegyeket találtunk az Au/Al₂O₃ és Au/MgO-nál is. Az Au/SiO₂-on kapott eredmények külön említést érdemelnek. Ennek a mintának az előnye az, hogy az etanol adszorpciójakor gyenge sávok jelennek meg az inert hordozón¹¹⁷, valamint az etoxi csoportok képződése nagyon korlátozott a tiszta hordozón, így az várható hogy az észlelt rezgési sávok az Au részecskékhez kötődő csoportoknak tulajdoníthatóak. Annak érdekében, hogy kiküszöböljük a gyengén kötődő etanoltól származó spektrális jelleget, az adszorpciós réteget folyamatos szívátás mellett 473 K-re fűtöttük fel. A TPD kísérletek (5.2.2.2.) kimutatták, hogy ez a hőkezelés elegendő az etanol deszorpciójához. A vártak megfelelően a tiszta SiO₂ IR spektruma csak nagyon gyenge sávokat eredményezett, de az 1% Au jelenléte jelentős növekedést okozott 2985, 2950, 2940, 2907, 2882, 1490, 1459, 1450, 1397, 1374 cm⁻¹ hullámszámoknál, ezeknek az intenzitása tovább fokozódott az arany tartalommal 5% Au/SiO₂-n, a sávok helyének változása nélkül. Hasonlóan a tiszta CeO₂-hoz a szilícium-oxid hordozók esetében sem jelent meg az 1620 cm⁻¹-nél lévő spektrális jellemző. Megjegyezendő, hogy az Au/SiO₂ kivételével az összes mintán az etanol adszorpciója nagyon jól ismert negatív tulajdonságot okozott az OH frekvencia tartományban 3600-3700 között, mutatva azt, hogy a felszíni OH csoport, folyamatosan fogy az etanollal elreagálva etoxi csoportot eredményezve.

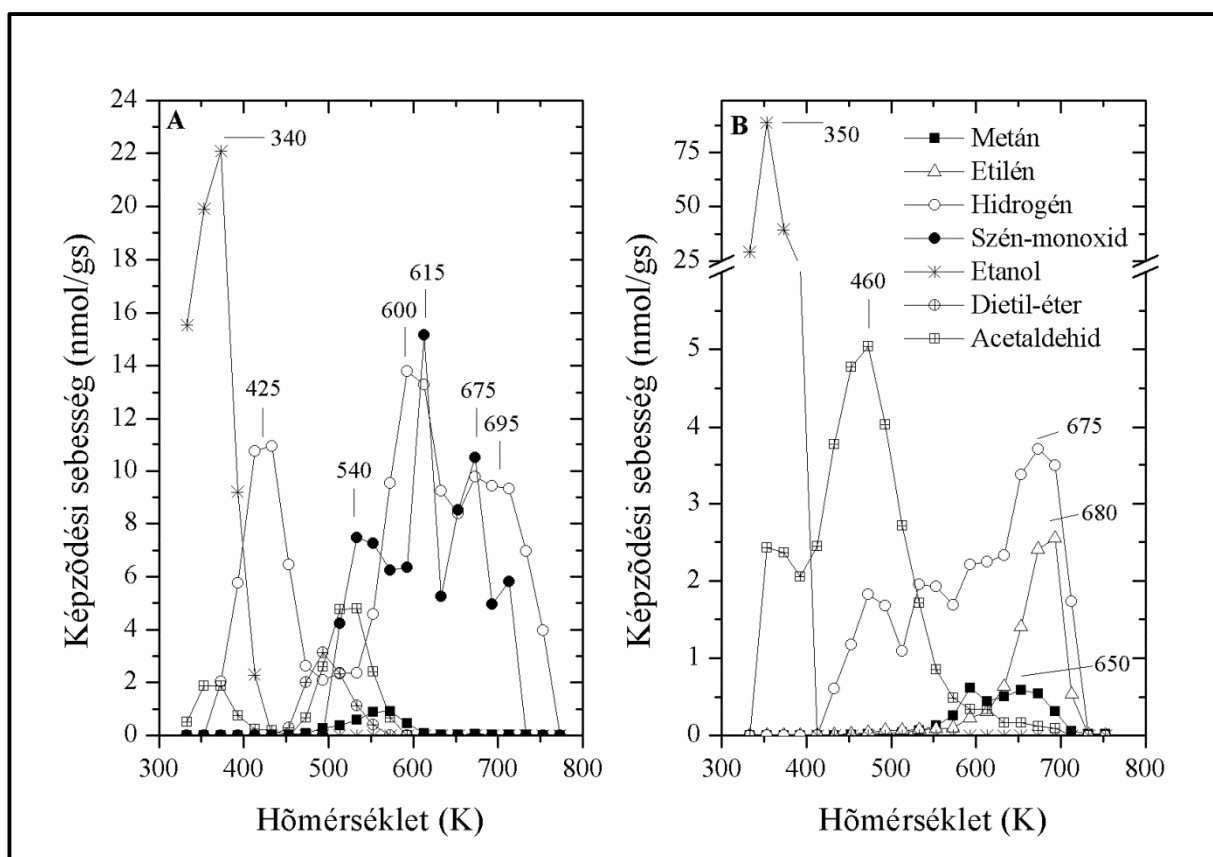
5. Mérési eredmények bemutatása és értelmezése



Az 5. táblázat mutatja az etoxi csoport jellemző rezgéseit a különböző hordozókon és azok valószínű megjelenését is.

5.2.2.2. Hőmérséklet programozott deszorpció

A 14. ábra mutatja az etanol 300 K-en történő adszorpcióját követő TPD spektrumait.



14. ábra Az etanol 300 K-en történő adszorpcióját követő TPD spektrumok 1% Au/CeO₂-on (A) és 2% Au/SiO₂-n (B)

A tiszta CeO₂ esetében az etanol deszorpciója nem sokkal 300 K fölött kezdődik, és a maximumot 370-400 K-nél éri el. 580 K-en egy kevés hidrogén deszorpciót figyeltünk meg. Ezzel ellentétben különböző vegyületek deszorpciója jelent meg az 1% Au/CeO₂ mintánál (14. ábra). Az 1% Au/CeO₂ felületéről deszorbeálódott etanol mennyisége lényegében

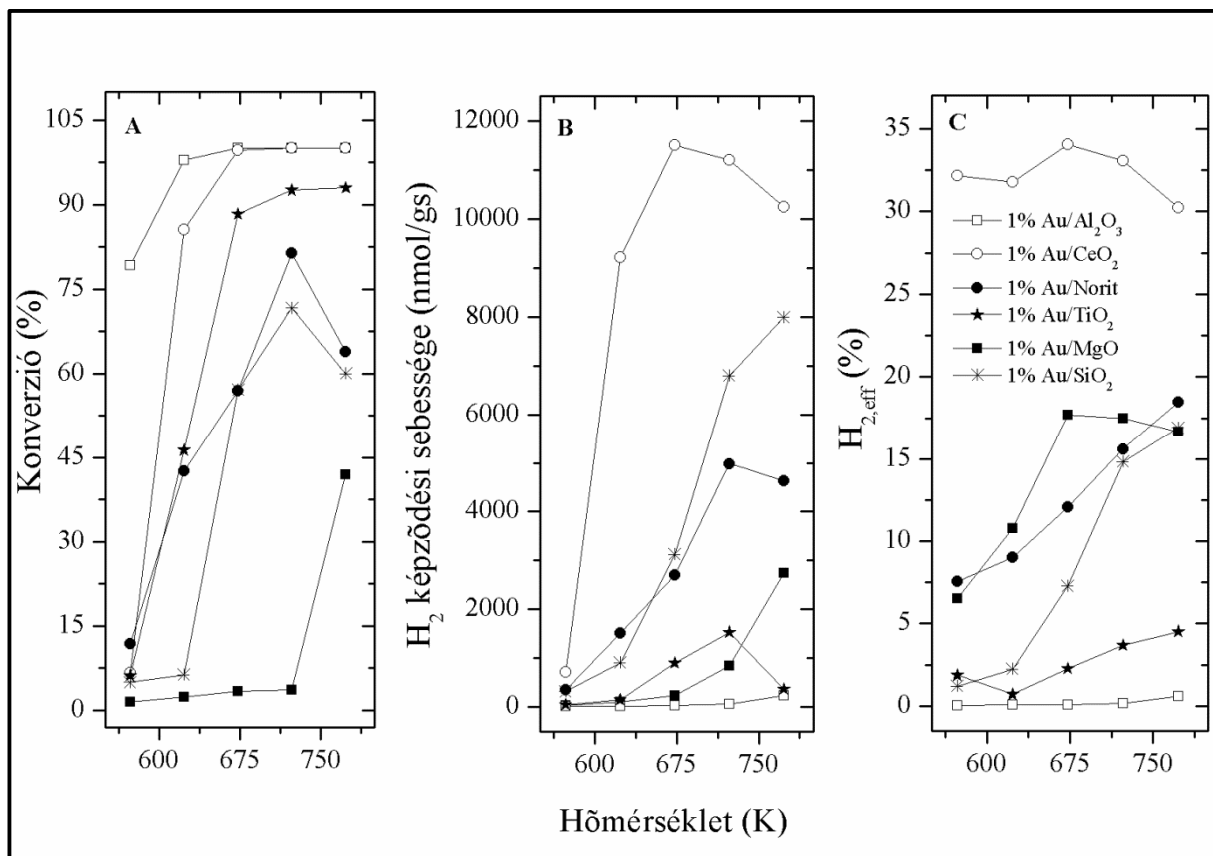
5. Mérési eredmények bemutatása és értelmezése

megegyezik a tiszta CeO_2 -nál kapott értékkel. Azonban nagyobb mennyiségű hidrogént tudtunk detektálni különböző hőmérsékletű maximumokkal ($T_P = 425, 600$ és 695 K). Acetaldehidet ($T_P = 530 \text{ K}$), szén-monoxidot ($T_P = 540, 615$ és 675 K) és kis mennyiségű metánt is megfigyeltünk. Amikor az Au tartalmat 5%-ra növeltük, ugyanazon vegyületek deszorpcióját tapasztaltuk nagyobb mennyiséggel, de szinte azonos T_P értékekkel. Számos vegyület deszorbeálódott az Au/ SiO_2 -ről is: etanol ($T_P = 350 \text{ K}$), acetaldehid ($T_P = 460 \text{ K}$), hidrogén ($T_P = 460$ és 675 K), metán ($T_P = 650 \text{ K}$) és etilén ($T_P = 680 \text{ K}$) (**14. ábra**). Ellenőrző méréseket végezve megállapítottuk, hogy a tiszta SiO_2 csak gyengén adszorbeálja az etanolt, amely $T_P = 350 \text{ K}$ -en deszorbeálódik.

5.2.2.3. Etanol bomlása

A **15. ábra** illusztrálja a különböző Au hordozós anyagokon az etanol konverzióját. Az ábrából is jól látszik, hogy az arany katalizátor katalitikus teljesítménye széles spektrumon belül változik a hordozó természetétől függően. A legaktívabb katalizátorokon az 1% Au/ Al_2O_3 -on és az 1% Au/ CeO_2 -on, a bomlás 475 K fölött kezdődött el és a teljes konverziót 773 K -en tapasztaltuk. A legkevésbé aktív 1% Au/ MgO -on, a bomlás mértéke csupán 37% volt még 773 K -en is. Az $573 - 673 \text{ K}$ hőmérséklet tartományban mért konverzió azt mutatja, hogy a katalizátor hatékonysága a következő sorrendben csökken a különböző hordozókon: Al_2O_3 , CeO_2 , TiO_2 , norit, SiO_2 , MgO . A **15.A ábra** mutatja a hidrogénképződés sebességét, valamint a **15.C ábra** a hidrogén $\text{yield}_{\text{eff}}$ értékeket a különböző mintákon.

Éles különbségek voltak a katalizátorok között a termékeloszlás tekintetében, ahogyan azt a néhány kiválasztott katalizátor esetében kapott széntartalmú termékek is mutatják (**16. ábra**). A legaktívabb katalizátor, az Al_2O_3 dehidratációs tulajdonsága a dietil-éter, etilén és víz képződéséhez vezet, hidrogénképződés alig volt detektálható. Ezzel ellentétben az Au/noriton, amelyet teljesen inaktív anyagnak tartanak az etanol bomlását tekintve, a fő termékek hidrogén és acetaldehid volt. Kis mennyiségű CO-ot és CH_4 -t is azonosítottunk, főleg 623 K fölött (**16.A ábra**). Az Au/ SiO_2 -on hidrogén, acet-aldehid, dietil-éter és etilén képződött $573-623 \text{ K}$ -en. Magasabb hőmérsékleten az acetaldehid mennyisége csökkent, és az etilén valamint az aceton mennyisége nőtt (**16.B ábra**). A legkevésbé aktív katalizátornak az Au/ MgO bizonyult, az etanol bomlása 673 K alatt nagyon gyenge volt (5%), hidrogén és acetaldehid képződött.



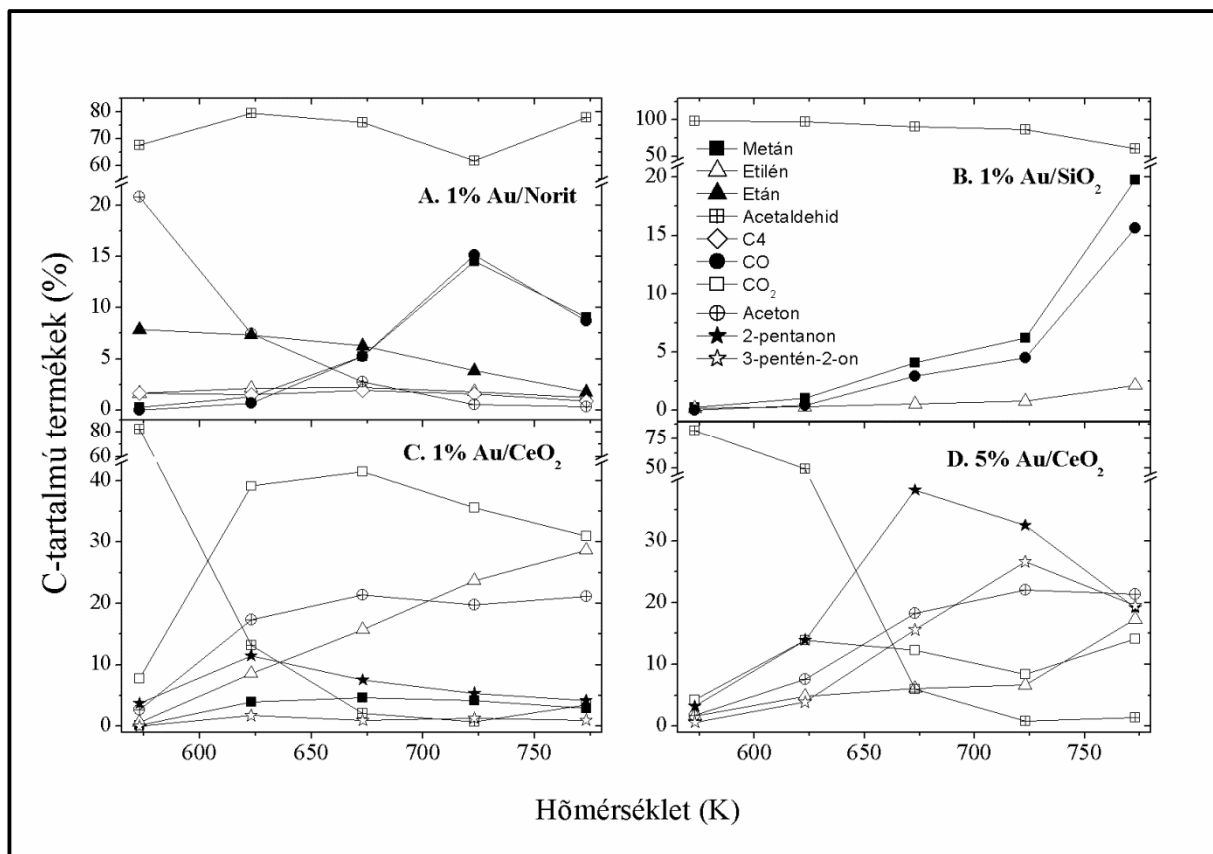
15. ábra Az etanol konverziója (A), a hidrogén képződési sebessége (B) és a képződött hidrogén effektív yield értékei (C) különböző hordozós arany katalizátorokon a hőmérséklet függvényében

Nagyon komplex képet kaptunk a CeO₂ alapú mintáknál. A tiszta CeO₂ az etanol bomlása során a következő termékeket eredményezte 600 K fölött: hidrogén, etilén, CO₂, metán, CO és acetaldehid, mennyiségük ebben a sorrendben csökken. A CeO₂-ra történő arany rávitele jelentős hatással volt a termék eloszlásra. Habár a hidrogén és az acetaldehid azonos arányban képződött az 1% Au/CeO₂-on is 573 K-ig, az e fölötti hőmérsékleteken az arány számottevően megváltozott. A hidrogénképződés képződés drámaian növekedett, míg az acetaldehid csökkent. Új termékek megjelenését találtuk: acetón, etilén, metán, 2-pentanon és 3-pentén-2-on, szén-monoxid és kisebb mennyiségben etil-acetát, 2-butanon, 2-butén-1-ol. Nyomnyi mennyiségű 1,3-butadién, toluolt, és 2-heptanont is azonosítottunk. Vízképződést mindegyik katalizátoron tapasztaltunk, de ezek mennyiségét nem határoztuk meg.

Némi figyelmet szenteltünk a 2-pentanon és a 3-pentén-2-on termékekre, amelyet GC-MS segítségével is azonosítottunk. Ahogy a **16.C és 16.D ábra** mutatja körülbelül 623 K-en kezdődik meg a képződésük és intenzívebbé válnak magasabb hőmérsékleteken. Az arany tartalom szerepe a képződésükben egyértelműen látszik. Fontos megemlíteni, hogy ezek a

5. Mérési eredmények bemutatása és értelmezése

vegyületek a többi Au tartalmú katalizátoron nem voltak kimutathatóak. Mivel az acetaldehid abszolút és relatív mennyisége drasztikusan csökkent az Au/CeO₂ mintákon 623 K felett metán és CO képződés nélkül, külön vizsgálatot végeztünk az acetaldehid reakcióira ezeken a katalizátorokon. 2-pentanon és 3-pentén-2-on képződött hidrogénnel, krotonaldehiddel, széndioxiddal és acetonnal együtt. A metán és CO csak 773 K-en jelent meg, 2-3%-nyi mennyiségben.



16. ábra Az etanol bomlása során képződött termékek összetétele 1% Au/norit (A), 1% Au/SiO₂ (B), 1% Au/CeO₂ (C) és 5% Au/CeO₂ katalizátorokon a hőmérséklet függvényében

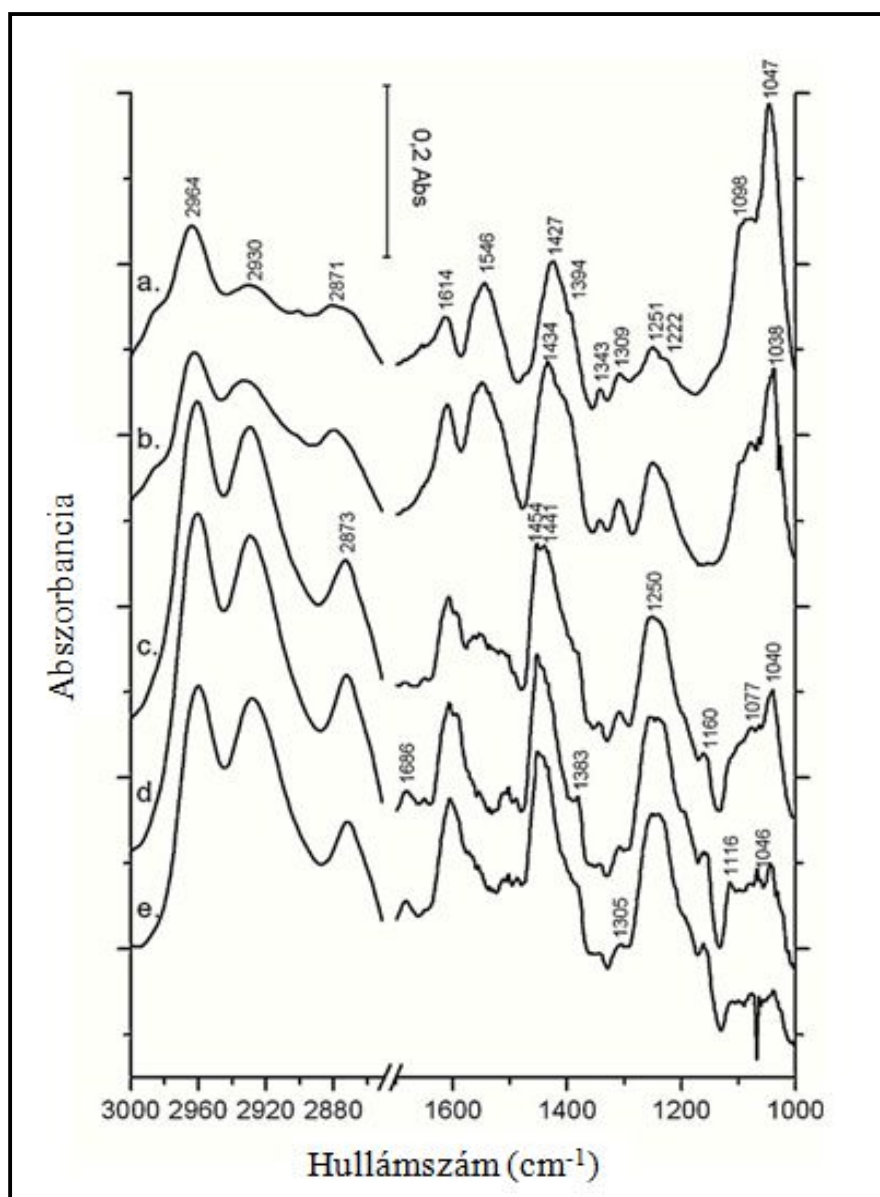
1% Au/CeO₂ katalizátoron kinetikus méréseket végeztünk alacsony konverzióknál. Az etanol parciális nyomását változtattuk, a teljes áramlási sebességet 60 ml/min-es értéken tartottuk inert argon gáz hozzáadásával. Ezen körülmények között az etanol reakciója első rendű kinetikát mutatott. Ezeket a kísérleteket 523 - 583 K közötti hőmérséklettartományban hajtottuk végre. Az etanol konverziója 2 és 9% között változott. Az etanol bomlásának aktiválási energiája az Arrhenius-egyenletből számolva 57 kJ/mol és 75,6 kJ/mol a hidrogénképződésre vonatkozóan. Amikor áramlásos rendszerben követtük a bomlást időben

5. Mérési eredmények bemutatása és értelmezése

Au/CeO₂-on 623 K-en, csak kis csökkenést tapasztaltunk a konverzióban és a termék eloszlásban 10 h alatt. 773 K-en azonban a dezaktiválódás sokkal hangsúlyosabb volt.

Az etanolhoz való víz hozzáadása csökkentette az etanol konverzióját az alacsonyabb hőmérséklettartományban az aktív Au/CeO₂ és az Au/Al₂O₃ katalizátoroknál, és a teljes konverziót csak 773 K-en érte el. A termékeloszlásban számottevő változás nem jelent meg, hasonló jelenségeket tapasztaltunk a többi mintánál is.

5.2.2.4. In situ FTIR tanulmány



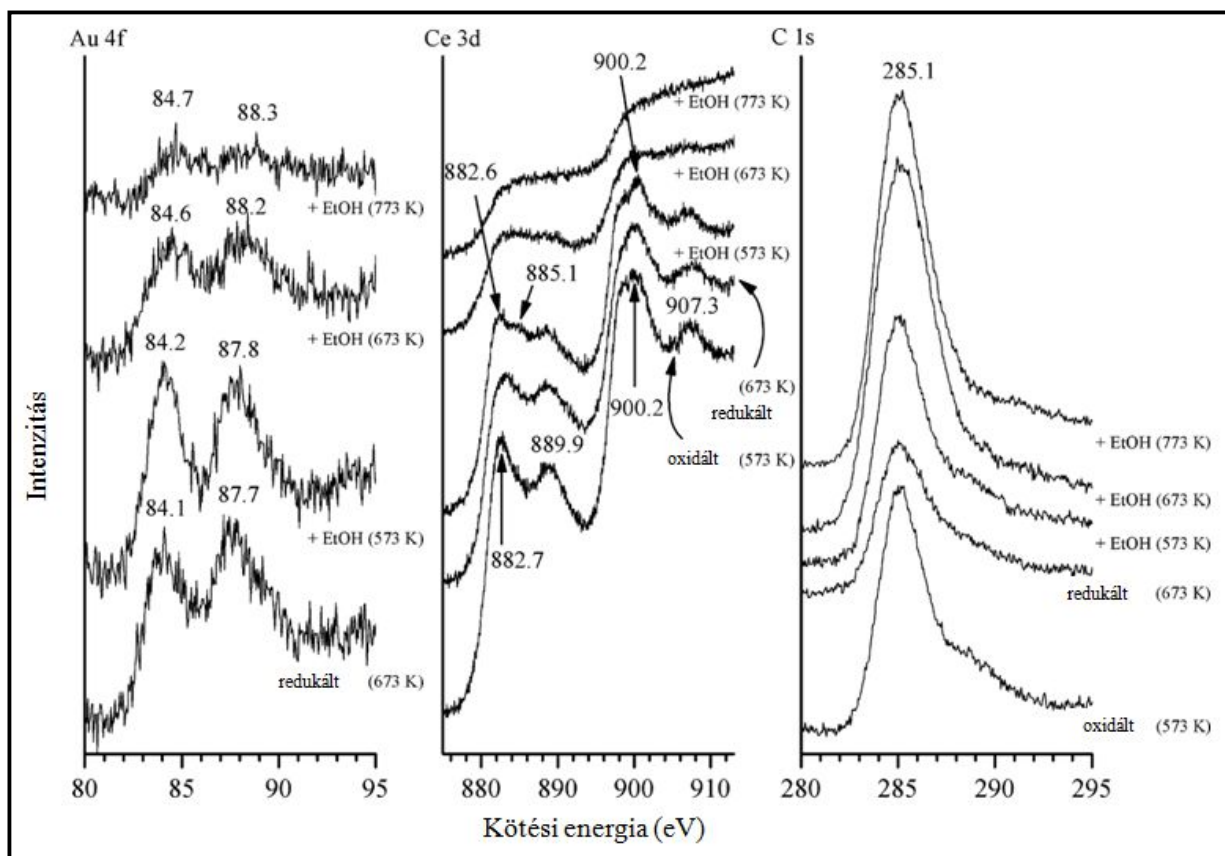
17. ábra 1% Au/CeO₂-on regisztrált in situ DRIFT spektrum az etanol bomlása során 573-773 K. (a) 573 K, (b) 623 K, (c) 673 K, (d) 723 K és (e) 773 K-en

5. Mérési eredmények bemutatása és értelmezése

Az etanol 1% Au/CeO₂-on történő bomlásakor felvett DRIFT spektrumokat a **17. ábrán** mutatjuk be különböző hőmérsékleteken. 573-623 K között könnyen detektálható sávok láthatóak a CH-rezgési tartományban 2964, 2930 és 2871 cm⁻¹ hullámszámoknál. Az alacsonyabb frekvencia tartományban intenzív sávok figyelhetők meg 1614, 1546, 1427, 1394, 1251, 1098 és 1047 cm⁻¹-nél. Amint a hőmérsékletet fokozatosan emeljük 673-773 K-ig új sávok fejlődését figyeltük meg 1686 cm⁻¹-nél. 723 K-en a fő spektrális jellemzők 2961, 2929, 2873, 1686, 1610, 1594, 1454, 1441, 1383, 1250, 1160, 1077, és 1046 cm⁻¹-nél helyezkednek el. A CO₂ rezgési sávja 2361 és 2333 cm⁻¹-nél már megjelent 573 K-en, és erősebbé vált magasabb hőmérsékleten.

5.2.2.5. A katalizátorok XPS vizsgálata a reakció folyamán

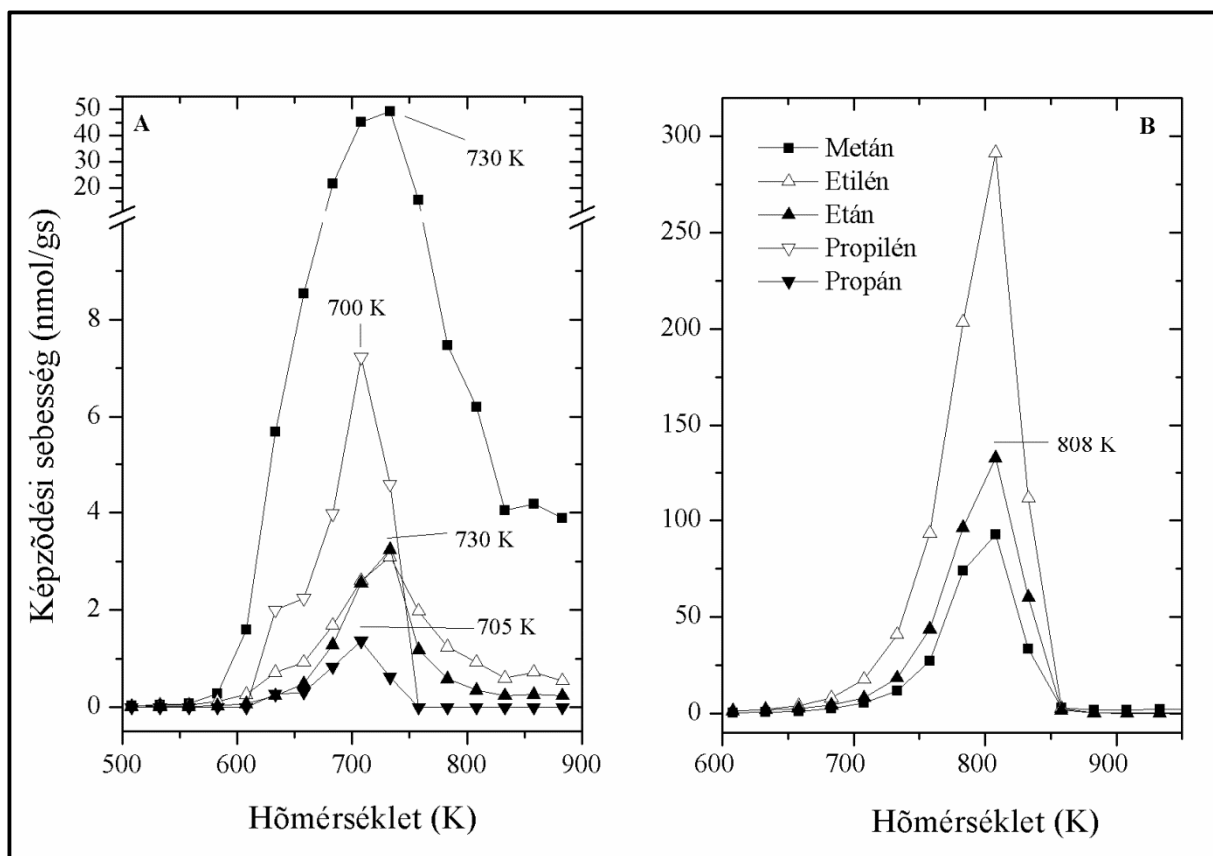
Annak érdekében, hogy a katalizátor felületén lejátszódó reakciókba jobban beleláthassunk, az etanol bomlását a hordozós arany katalizátorokon követtük egy mini reaktorban, amelyet az XPS rendszerhez kapcsolunk. Időről időre a mintát leszívattuk és behelyeztük a vákuum kamrába. Az ehhez tartozó XPS spektrumot mutatja a **18. ábra**. Amikor a reakciót 673 K alatt hajtottuk végre 5% Au/CeO₂-on, akkor nem vagy nagyon kis eltérést tapasztaltunk az Au és a Ce kötési energiáinál. Amint a hőmérsékletet emeltük az Au 4f 7/2 kötési energia elmozdult 84,1-ről 84,6 eV-ra 673 K-en és 84,7-re 773 K-en jelezve az Au részleges oxidációját. A Ce³⁺ kötési energiájának intenzitása a 885,1 és 900,2 eV-nál erőteljesebbé vált, valószínűsítve a Ce⁴⁺ redukcióját a reakció során. Ugyanekkor 673 -773 K között az oxigén 1s jele csökkent és a C 1s jel jelentősen nőtt, mutatva a széntartalmú csoportok bomlását a katalizátorokon, nagy valószínűséggel a CeO₂ hordozón. A 2% Au/norit kötési energiái lényegében változatlanok maradtak a reakció alatt. Egy új gyenge oxigén 1s jel jelent meg 533,3 eV-nál. Az etanol 2% Au/SiO₂-on való bomlása eltolódást okozott az arany 4f 7/2 helyzetében 0,2 eV-tal 573 K-en. Magasabb hőmérsékleten nem jelent meg további változás. Ezzel szemben az etanol 573 K-en történő reakciója intenzitásnövekedést okozott a C1s csúcsban 285,1 eV-on, amely tovább növekedett a hőmérséklet emelkedésével.



18. ábra 5% Au/CeO₂ XPS spektrumai az etanol reakciója után különböző hőmérsékleteken

5.2.2.6. TPR mérések

A katalitikus kísérletek végeztével TPR méréseket hajtottunk végre (**19. ábra**). A felszíni széntartalmú lerakódások mennyisége és lerakódás fajtája függött a reakcióhőmérséklettől. Az etanol 1% Au/CeO₂-on 623 K-en 13 órás reakció után, a felületi szén csak 600 K fölött reagált a hidrogénnel metán, etilén, etán, propilén és propán képződését eredményezve, Tp = 705-730 K-es csúccsal (**19.A**). 2% Au/SiO₂-on nagy mennyiségű metánt, etánt és etilént találtunk a Tp = 800 K-nél (**19.B**). A felületi szén reaktivitása sokkal kisebb volt, amikor előzőleg az etanolt 1% Au/CeO₂-on bontottuk 773 K-en 13 órán keresztül. Ebben az esetben csak metán, etilén és etán keletkezett 700 K fölött, jól azonosítható csúcsok nélkül.



19. ábra Az etanol 623 K-en történő 13 órás bomlása után mért TPR spektrum 1% Au/CeO₂ (A) és 2% Au/SiO₂ (B) katalizátorokon

5.2.2.7. Eredmények értelmezése

Míg a metanol kölcsönhatása fém egykristály felületen UHV-ban kiterjedt kutatások témája volt¹¹⁸, csak kevés dolgozat érhető el az arany felületekkel kapcsolatban¹¹⁹⁻¹²³. Gong és Mullins¹²² beszámolt arról, hogy az etanol csak gyengén adszorbeálódik és molekulárisan deszorbeálódik tiszta Au(111) felületen, viszont az általuk kapott eredmény feltételezhetően nem érvényes a hordozott arany nanorészecskék viselkedésére. Mivel az etanol disszociálva adszorbeálódik az oxid vegyületek többségén, ezért nehéz kiküszöbölni a hordozók hatását az etanol és az arany részecskék kölcsönhatását vizsgálva. A szilícium-dioxid és norit minta viszont lehetőséget biztosít, mert mind két hordozón csak gyengén adszorbeálódik az etanol, így a mérések során ezekben az esetekben a hordozók hozzájárulása gyakorlatilag elhanyagolható mértékű. Amíg a tiszta szilícium-dioxidról csak a gyengén kötődő etanol deszorpcióját figyeltünk meg, addig az arany tartalmú szilícium-dioxid felületéről hidrogén, acetaldehid, etilén és metán deszorpcióját is tapasztaltuk, ez az eredmény arra enged

5. Mérési eredmények bemutatása és értelmezése

következtetni, hogy az arany részecskéhez erősen kötődődik az adszorbeátum, amely aztán átalakult az infravörös spektroszkópiás vizsgálatokkal kimutatott különböző felületi formákká (**13. ábra**). Ezek a felületi formák csak magas hőmérsékleten bomlottak különböző termékekké (**14. ábra**). Hasonló volt a helyzet, amikor aranyat dotáltunk szén-norit felületére. Mivel a termékek sokkal nagyobb mennyisége deszorbeálódott az arany/CeO₂-ről 500-750 K tartományban (**14.A ábra**), feltételezhetjük, hogy a legtöbb aktivált etanol a CeO₂-on tartózkodik. Azonban ezeknek a deszorbeálódó termékeknek kisebb mennyiségét észleltük a tiszta CeO₂-nál, amely azt jelzi, hogy az arany/CeO₂ esetében az aranyon aktiválódott etanol egy része átvándorol az aranyról a CeO₂-ra. Illetve az etanol adszorpciója az arany/CeO₂ határfelületen is lejátszódhat.

Az arany mintákon megjelenő felületi folyamat alaposabb megismerését teszik lehetővé az FTIR spektroszkópiai mérések. Kiterjedt kutatások témája volt az etanol adszorpciójának IR tanulmányozása a tiszta CeO₂ és CeO₂ alapú katalizátorokon^{52,116,117,125-126}.

Habár nem könnyű megkülönböztetni egymástól a molekulárisan és disszociatívan adszorbeált etanolt, a korábbi dolgozatok eredményei (**5. táblázat**) szerint az Au/CeO₂-on megjelenő fő sávok 2961 és 2867 cm⁻¹-nél egész bizonyosan az aszimmetrikus és szimmetrikus rezgéseket jelölik, míg a 1101 és 1054 cm⁻¹-nél lévő csúcsok az etoxi csoport $\nu(\text{CO})$ rezgéséhez rendelhetők (**13.A ábra**). A molekulárisan adszorbeált etanolra utalnak az 1279 cm⁻¹ és 1387 cm⁻¹-nél látható abszorpciós sávok, amit a $\delta(\text{OH})$ és $\nu(\delta\text{CH}_3)$ jelenléte jelez. Mivel gyakorlatilag ugyanazt a spektrumot kaptuk a tiszta CeO₂-ra, ezért következtethetünk arra, hogy az azonosított sávok főként a CeO₂-hoz kötődő adszorbeált etoxihoz rendelhetők. Az 1550 és 1461 cm⁻¹ hullámszámoknál lévő abszorpciós sávok a felületi acetát komplex $\nu_a(\text{COO})$ és $\nu_s(\text{COO})$ rezgéseit jelzik. Az 1620 és 1594 cm⁻¹ sávok, amelyek csak az Au/CeO₂-on voltak kimutathatók 473-773 K között, a krotonaldehid $\nu(\text{C=O})$ és $\nu(\text{C=C})$ rezgéseire tartozhatnak amely az acetaldehid reakciójában képződik:



Érdekes hogy az adszorbeált acetaldehidre jellemző $\nu(\text{C=O})$ csoport 1690-1698 cm⁻¹ abszorpciós sávjai nem jelentek meg az Au/CeO₂ szobahőmérsékleten felvett spektrumán (**13. ábra**). Ez azt jelenti, hogy képződését követően azonnal átalakul krotonaldehiddé (**17**).

egyenlet). Ezek az adszorbeált vegyületek nagyon stabilak az Au/CeO₂ felületén, mivel az abszorpciós sávjak még a 773 K-en történő szívatas hatására sem tűntek el.

Az arany szerepét az etanol adszorpciójában és felületi reakcióiban világosan mutatják a Au/SiO₂-on kapott spektroszkópiás eredményeink (**13.B ábra**). A tiszta SiO₂-on megfigyelt gyenge abszorpciós sávok drámaian növekedtek az arany jelenlétében. Az Au/SiO₂ vizsgálata során megjelent rezgési csúcsoknak a helyzete, amely az adszorbeált etoxi részecskéhez rendelhető, jó egyezést mutat a Rh/CeO₂ esetén kapott eredményekkel¹¹⁶.

Az etanol disszociációjának egy másik módját is figyelembe vehetjük, amikor a C-O kötés felszakadásával etil-csoport képződik:



Ennek a szén-hidrogén fragmentnek a Rh(111)-on meghatározott karakterisztikus rezgései 2910-2920, 1420 és 1150-1180 cm⁻¹ hullámszámoknál vannak^{127,128}. Mivel ezeknél a hullámszámoknál az arany minták FTIR spektrumán is megjelentek gyenge sávok, nem zárhatjuk ki ennek a disszociációs folyamatnak a megjelenését.

Mint ahogy a metanol bomlásánál is, az arany nanorészecskék katalitikus hatékonysága függ a hordozó természetétől. Az etanol esetében is megállapíthatjuk, hogy az Au/Al₂O₃ esetében, az Al₂O₃ dehidratációs tulajdonsága annyira meghatározó, hogy az arany hatása nem tud érvényesülni. Ennek következtében nem képződik H₂. Az összes többi arany mintáknál, az etanol dehidrogénezése volt a fő folyamat (**16. egyenlet**). Ez az a reakció az Au/CeO₂-on játszódott le a legnagyobb sebességgel, ahol az elbomlott etanol hidrogén tartalmának több mint 30%-a alakult át gázfázisú hidrogénné (**15. ábra**). A csekély mértékű metanol és CO₂ képződés azonban jelezte, hogy a C-C kötés felszakadás szintén végbemegy. Mivel ezt csak korlátozott mértékben figyeltük meg, nem meglepő, hogy az etanolhoz hozzáadott víz csak kissé befolyásolja a termékeloszlást, és jelentősen a hidrogénképződést.

Az Au/CeO₂ mintán 573-773 K-en végrehajtott in situ IR spektroszkópiai méréseink (**17. ábra**) különböző részecskék jelenlétét tárták fel a katalizátor felületén, melyek az adszorbeált etanolból alakultak ki fűtés hatására (**14. ábra**): disszociálatlan etanol (1252 és 1383 cm⁻¹), etoxi gyök (2964, 2867, 1100 és 1054 cm⁻¹), acetát (1621, 1547 és 1427-1445 cm⁻¹) és krotonaldehid (1620 és 1594 cm⁻¹). Továbbá CO (1900-1910 cm⁻¹), CO₂ (2361 és 2333 cm⁻¹) és acetaldehid (1700-1686 cm⁻¹) képződését is detektáltuk, amely összhangban van a magas hőmérsékletű katalitikus reakció termékeloszlásával.

5. Mérési eredmények bemutatása és értelmezése

Egy fontos tulajdonság az Au/CeO₂ magas aktivitásának értelmezésénél az a tény, hogy a tiszta CeO₂ ugyancsak katalizálja az etanol bomlását, igaz, hogy csak 673-773 K hőmérsékleteken tapasztaltunk jelentősebb reakciót. Míg 673 K-en az etanol konverziója CeO₂-on csupán 15% körül volt, addig 1% Au/CeO₂-on elérte a 80%-ot. Ezek az adatok egyértelműen utalnak az arany nanorészecske és a CeO₂ hordozó közötti kommunikációs hatásra. Feltételezhetjük, hogy az Au/CeO₂ nagyon aktív helyeket tartalmaz, amely feltételezhetően egy határfelület az arany és a részlegesen redukált CeO_x között, ahol elektromos kölcsönhatás jöhet létre az arany és az n-típusú CeO₂ félvezető között, hasonló módon ahhoz, amelyet először a Ni és n-típusú TiO₂ között fedeztek fel^{77,78}. Figyelembe véve a vizsgált szilárd felületeken az etanol adszorpciója és reakciója során azonnal kialakuló etoxi gyököt, nagyon valószínűnek tűnik, hogy az etanol bomlásában a sebesség meghatározó lépés valamelyik C-H kötés felszakadása az etoxi gyökökben:



A termékeloszlásban szintén megnyilvánult az Au/CeO₂ jellegzetes katalitikus viselkedése. Az acetaldehid - amely a dehidrogénezési reakció fő termékének bomlása metánná és CO-dá csak nagyon kis mértékben játszódik le:



E helyett inkább különböző szénhidrogénekké alakul át és oligomerizálódik 2-pentanonná és 3-pentén-2-onná. Utóbbi vegyületeket kis mennyiségben a tiszta CeO₂ is alkalmazásakor is kimutattuk, mennyiségük jelentősen emelkedett az aranytartalom növekedésével. Képződésüket az eddigi dolgozatok nem közölték a cérium-hordozós átmeneti fémeken^{52,116,117,124-126,129,130}, amelyek a **20. egyenlet** szerint hatékonyan katalizálják az acetaldehid bomlását. Hangsúlyozni kell azonban, hogy ezeket a vegyületeket csak a cérium alapú katalizátoroknál figyeltük meg. Tájékoztató kísérletek bizonyították, hogy az acetaldehid Au/CeO₂-on lejátszódó reakciójában képződött a 2-pentanon és 3-pentén-2-on 623 K felett. További kísérletek szükségesek, hogy kiderítsük az Au/CeO₂ szerepét az acetaldehid reakciójában.

Mivel az etanol elsődleges reakcióútja a dehidrogéneződés, ezért a CO-t és metánt eredményező C-C kötés felszakadása csak korlátozott mértékben zajlik le, nem meglepő, hogy az etanohoz adott víz csak csekély hatással van a termékeloszlásra.

5. Mérési eredmények bemutatása és értelmezése

5.2.2.8. Főbb konklúziók

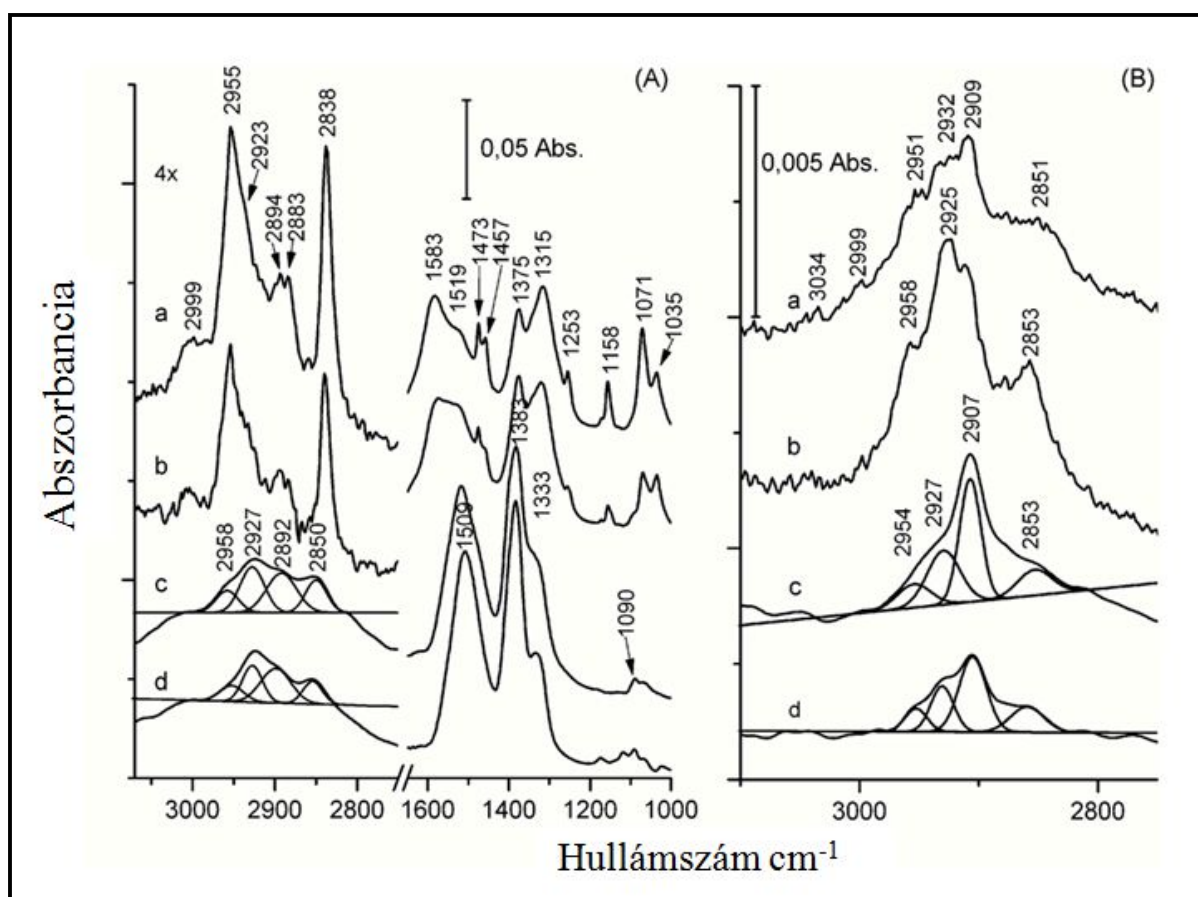
- (i) A 673 K-en redukált hordozós arany minták XPS jellemzése feltárta az Au^{3+} , Au^{1+} és Au^0 egyidejű jelenlétét.
- (ii) A tiszta és Au-tartalmú SiO_2 -on végrehajtott FTIR és TPD vizsgálatok kimutatták, hogy 300 K-en etoxi gyök képződik az Au részecskéken, amely 400 K-en különböző vegyületekké bomlik el, amely 400 K fölött főként acetaldehidre, hidrogénre, etilénre és metánre bomlik tovább.
- (iii) A különböző hordozókra rávitt arany nanorészecskéről bebizonyítottuk, hogy aktív katalizátorai az etanol dehidrogenezésének. A hidrogén képződés és a termékeloszlás érzékenyen függ a hordozó természetétől. A legnagyobb mértékű hidrogén fejlődést az Au/ CeO_2 -on tapasztaltuk. 623 K-en 10 órás reakcióban az Au/ CeO_2 katalizátor nem deaktiválódott.
- (iv) Az etanol Au/ CeO_2 -on lejátszódó dehidrogénezése során képződött acetaldehid számos, C5 oxo vegyületet is tartalmazó vegyületté alakult át.

5. Mérési eredmények bemutatása és értelmezése

5.2.3. Dimetil-éter vizsgálata

6.2.3.1. Infravörös spektroszkópiás mérések

A **20.A ábrán** az adszorbeáltatott DME IR spektrumát mutattuk be 1% Au/CeO₂-on ($T_R = 673$ K) 300 K-en és azt követően különböző hőmérsékletekre felfűtve folyamatos szívatas alatt.



20. ábra A DME 300 K-en történő adszorpcióját követő FTIR spektrumok 1% Au/CeO₂-on (A) és 1% Au/Al₂O₃-on (B) és különböző hőmérsékletekre felfűtve folyamatos szívatas közben. a, 300 K; b, 373 K; c, 423 K; d, 473 K

300 K-en intenzív abszorpciós sávok figyelhetők meg 2955, 2894, 2883 és 2838 cm⁻¹-nél és kis intenzitású sávok vagy jelentek meg 2999 és 2923 cm⁻¹-nél a C-H rezgési tartományban. Az alacsony frekvencia tartományában a következő abszorpciós sávokat azonosítottunk 1583, 1519, 1473, 1457, 1375, 1315, 1253, 1158, 1071 és 1035 cm⁻¹-nél. A minta felfűtése a sávok intenzitásának csökkenését okozta. Jelentős különbség, hogy az adszorbeált felületi formák

5. Mérési eredmények bemutatása és értelmezése

stabilabbak voltak, mint az Au/CeO₂ esetében. Hasonló spektrális jellemzőket tapasztaltunk az Au/Al₂O₃ esetében nagyon kis eltéréssel a sávok helyzetében (**20.B ábra**).

Az Au/SiO₂-nál kapott eredmények külön említést érdemelnek. Ezeknek a mintáknak az előnye, hogy a DME csak gyengén adszorbeálódik és nem disszociál a szilika felületén, ezért lehetséges az, hogy a magasabb hőmérsékleten megjelenő rezgési sávok az Au jelenlétéhez kapcsolhatóak. Annak érdekében, hogy megszüntessük a DME gyenge adszorpciójából eredő sávokat az adszorbeált réteget 473 K-re fűtöttük folyamatos szívatas alatt. A TPD kísérletek azt mutatták (**5.2.3.2.**), hogy ez a kezelés elegendő a DME deszorpciójához. Ezt igazolja, hogy a tiszta SiO₂ IR spektrumában nem található detektálható spektrális tulajdonság egy ilyen előkezelés után. 5% Au jelenlétében abszorpciós sávok jelennek meg 2958, 2925, 2912 és 2859 cm⁻¹-nél 373 K-en, amik a minta szívatas után magasabb hőmérsékleten gyengülnek. Mindazonáltal a legtöbb még azonosítható 473-573 K-en is. Az **6. táblázatban** soroltuk fel a jellegzetes rezgéseket a DME-re és annak lehetséges disszociációs termékeire vonatkozóan különböző szilárd anyagokon.

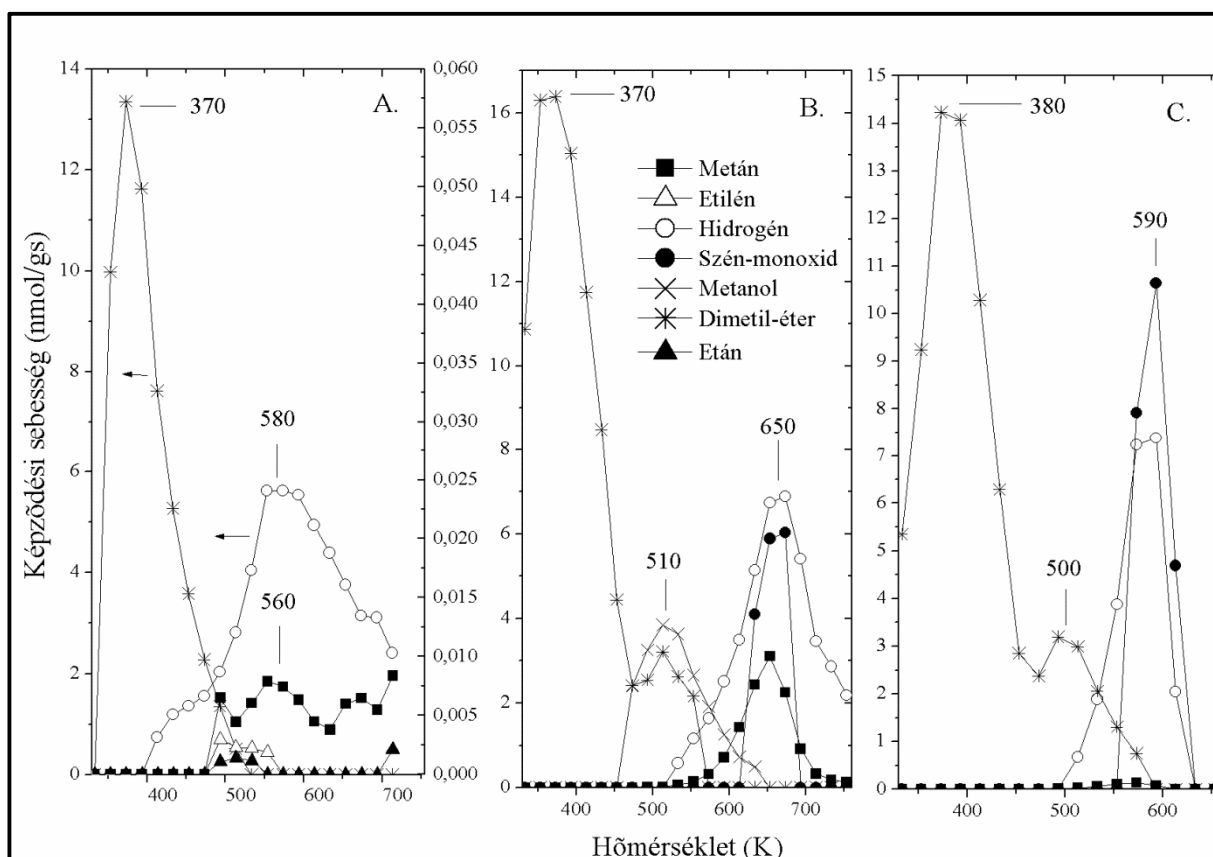
6. táblázat A gáznemű és adszorbeálódott dimetil-éter és metanol jellegzetes abszorpciós sávjai különböző felületeken

Jellemző rezgések	DME(g) 131,132	DME(a) Al ₂ O ₃ 150 K-en ¹³²	CH ₃ O(a) Al ₂ O ₃ 150 K-en ¹³²	CH ₃ O(a) CeO ₂ 523 K-en ⁹⁵	DME(a) CeO ₂ 300 K-en ⁶⁹	CH ₃ O(a) Rh/CeO ₂ 300 K-en ⁶⁹	DME(a) Au/CeO ₂ 300 K-en (jelen tanulmány)	DME(a) Au/SiO ₂ 373 K-en (jelen tanulmány)
v _a (CH ₃)	2996 2925	2984 2922	2960	2911	2953	2948	2955	2958 2925
v _s (CH ₃)	2817	2821	2849	2803	2841	2838	2838	2912
2δ(CH ₃)	2887	2890		2883	2884		2889	2859
δ(CH ₃)	1470 1456	1477 1459	1475 1420	1434	1436	1463	1473 1457	
γ(CH ₃)	1244 1179	1252 1116	1081		1229 1159		1253 1158	
v _{as} (CO)	1102	1092	1055	1108	1066	1095	1071	

5. Mérési eredmények bemutatása és értelmezése

5.2.3.2. Hőmérséklet programozott deszorpció

A TPD spektrumai a különböző termékekre vonatkozóan az Au katalizátorokon DME 300 K-en történő adszorpciója után a **21. ábrán** kerültek bemutatásra. 1% Au/CeO₂-on a DME deszorpciója 300 K körül gyengén elkezdődött és 370 K körül érte el a maximum értéket. 560-580 K között H₂-t és CH₄-t detektáltunk. Nagyon kis mennyiségben etán deszorpciója is megfigyelhető volt 480 és 560 K között (**21.A ábra**). Nagyon hasonló ehhez a tiszta CeO₂ esetében detektált TPD spektrum. A DME deszorpciója 1% Au/Al₂O₃-on 370 és 510 K között történt meg. Ezen kívül a metanol deszorpcióját (Tp = 510 K), valamint H₂, CO és CH₄ ugyanazon csúcshőmérséklettel, Tp = 650K-en detektáltuk. Ha dimetil-étert adszorbeáltattunk 1% Au/CeO₂-Al₂O₃ katalizátoron (együttes impregnálással előállított), DME (380-500 K), CO és H₂ (590 K) deszorpcióját regisztráltuk. 2% Au/SiO₂ esetében csak a DME deszorpciója volt megfigyelhető (Tp = 350K).

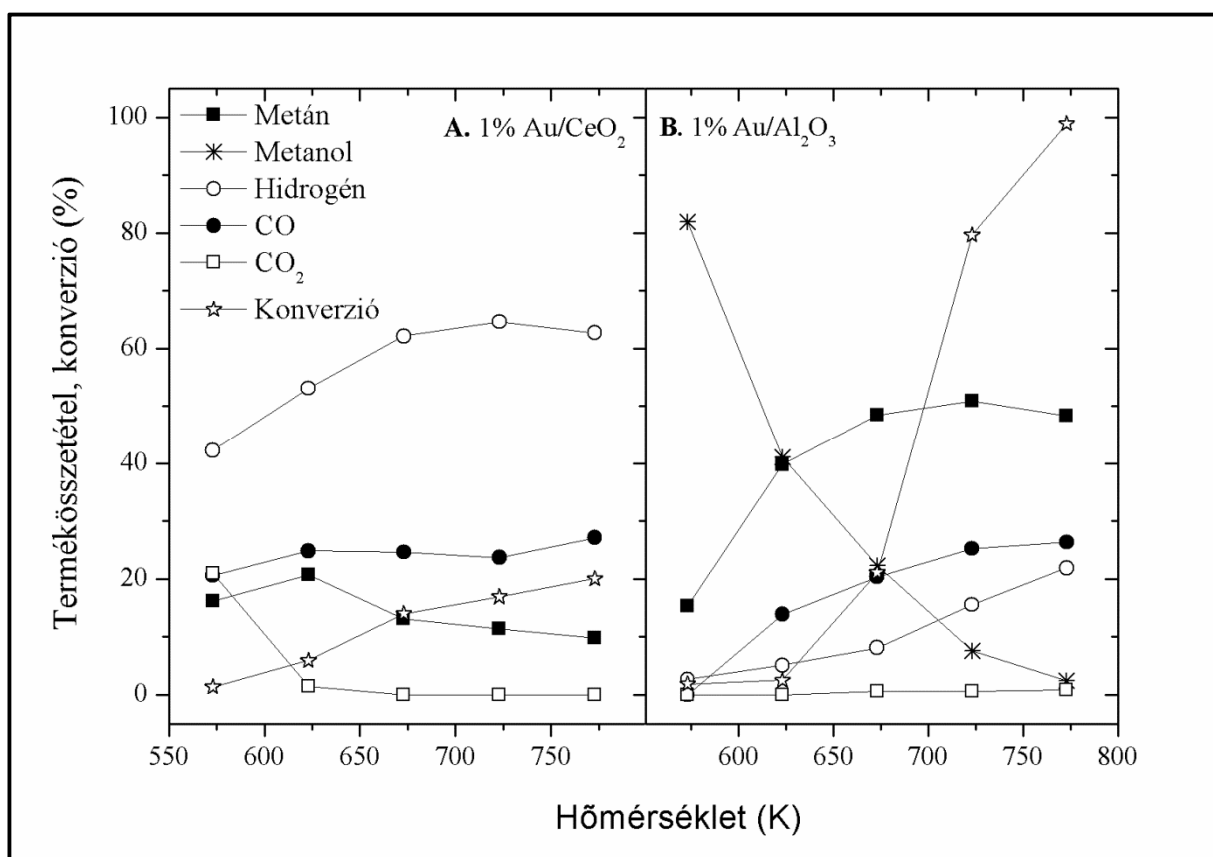


21. ábra A DME 300 K-en történő adszorpcióját követő TPD spektrumok 1% Au/CeO₂ (A), 1% Au/Al₂O₃ (B) és 1% Au/CeO₂ + Al₂O₃ (együttes impregnálás) (C) katalizátorokon

5. Mérési eredmények bemutatása és értelmezése

5.2.3.3. Katalitikus vizsgálatok

A SiO₂-on, MgO-on és szén noriton impregnált Au nanorészecskék nagyon gyenge katalitikus aktivitást mutattak a DME bomlásában. Ezeken a katalizátorokon 773 K-en a konverzió kevesebb volt, mint 2-3%. Némileg magasabb aktivitást mértünk az 1% Au/TiO₂ mintát vizsgálva, ahol 573 K-en már észlelhető volt a bomlás és a konverzió elérte a 30%-ot 873 K-en. A detektált termékek: CH₄, CH₃OH, H₂, CO és egy kevés C₂H₆. Viszont a hidrogénképződés hozama kevesebb volt, mint 10% 773K-en. Az 1% Au/CeO₂ katalizátor hasonló katalitikus teljesítményt mutatott, mint az Au/TiO₂ azzal a különbséggel, hogy a H₂ tartalom sokkal magasabb volt, 50-60% (22.A ábra).

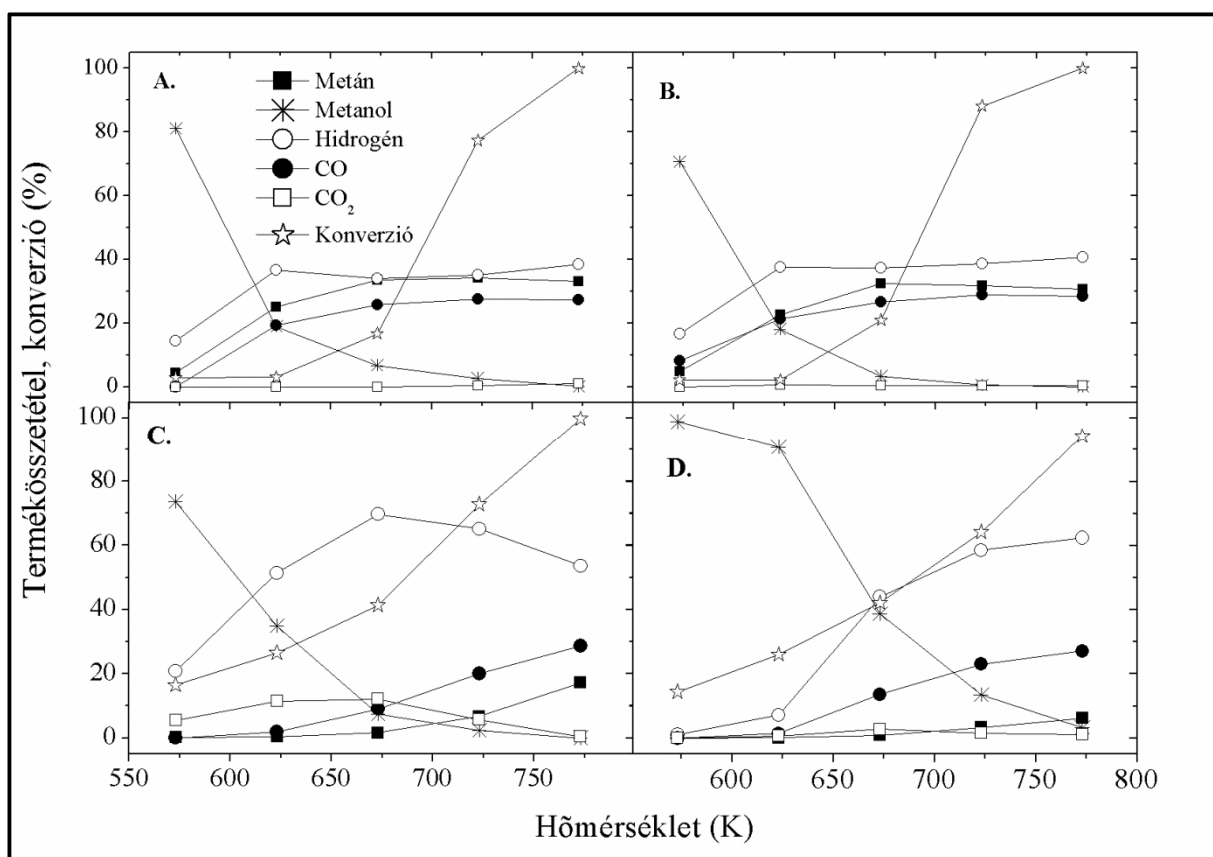


22. ábra A DME konverziója és a bomlása során képződött termékek százalékos eloszlása 1% Au/CeO₂-on (A) illetve 1% Au/Al₂O₃-on (B) különböző hőmérsékleteken

Viszont az alacsony konverzió (20%) következtében a H₂ yield alacsonyabb volt, mint 15% 773 K-en. Az Au/CeO₂ egy hátrányos tulajdonságát figyeltük meg ezen mérések során, miszerint a DME bomlási reakciójában az eddigi vizsgálatoktól eltérően igen gyorsan

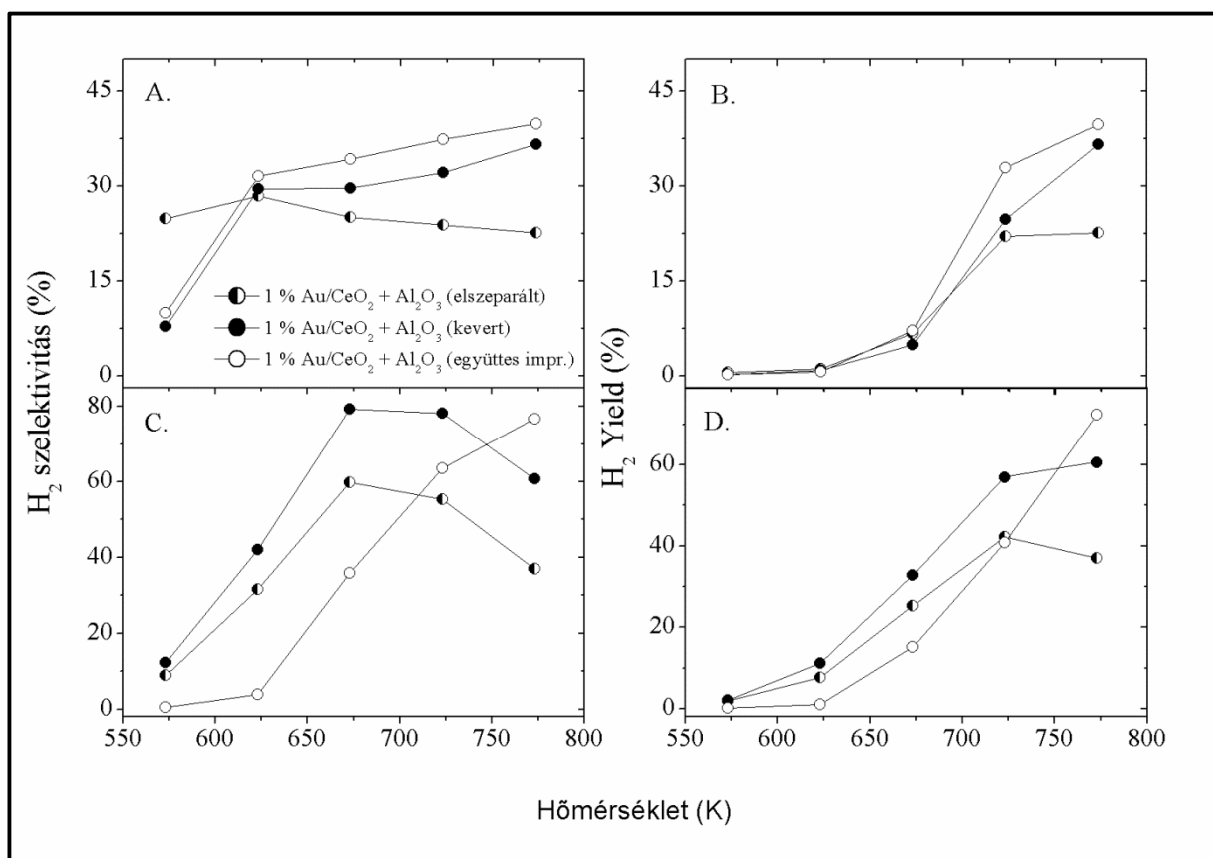
5. Mérési eredmények bemutatása és értelmezése

dezaktiválódott 773 K-en. Az Au tartalom 5%-ra növelése csak gyenge emelkedést okozott a DME konverziójában, ami így elérte a 25%-ot 773 K-en. A 673 K-en redukált tiszta CeO_2 nagyon kicsi aktivitást mutatott, még 773 K-en is kevesebb, mint 1% konverziót mértünk. Alapvetően más volt a helyzet az Al_2O_3 hordozós katalizátorokon. 1% $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -on a DME konverziója 723 K-en 80% körüli volt és 773 K-en elérte a teljes bomlást, de a hidrogénképződés alacsony szinten maradt az egész hőmérséklettartományban (**22. B ábra**). Alacsonyabb hőmérsékleten metanol volt a fő termék. Míg 673 K körül CH_4 , CO , H_2 képződést is határoztunk meg és a CH_3OH mennyiségben csökkenő változást tapasztaltunk. A H_2 hozama ebben az esetben sem haladta meg a 20%-ot 723-773 K között. Az $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ nem mutatott dezaktiválódást 773 K-en 10 óra elteltével sem. A tiszta Al_2O_3 is relatíve magas aktivitást mutatott a DME bomlásában. A konverzió 68% volt 723 K-en és 773 K-en 88%-ra növekedett. A termékek eloszlása gyakorlatilag hasonló volt az $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -on mértekkel, de a hidrogén képződése kevesebb volt.



23. ábra A DME konverziója és a képződött termékek összetétel a bomlás 1% $\text{Au}/\text{CeO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ (kevert) (A), és 1% $\text{Au}/\text{CeO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ (együttes lecsapás) (B) katalizátorokon illetve a reformálás során 1% $\text{Au}/\text{CeO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ -on (kevert) (C), és 1% $\text{Au}/\text{CeO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ -on (együttes lecsapás) (D) a hőmérséklet függvényében

5. Mérési eredmények bemutatása és értelmezése



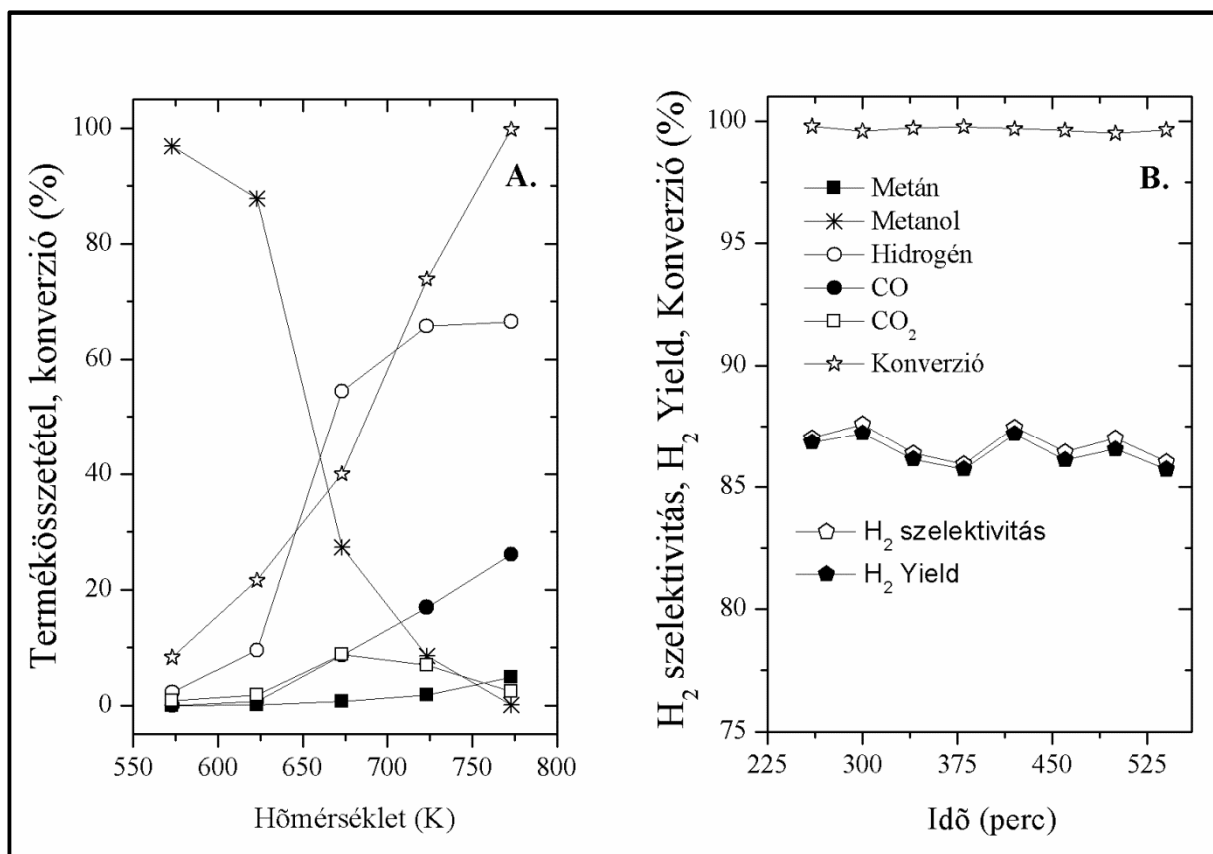
24. ábra A hidrogén szelektivitás és Yield a DME bomlása (A és B) és reformálása (C és D) során a hőmérséklet függvényében az 1% Au/CeO₂ + Al₂O₃ tartalmú vegyes oxid katalizátorokon különböző fizikai megvalósításban (a két oxid el van szeparálva kvarcgyapottal, mechanikusan van össze keverve illetve együttes impregnálással előállítva)

Figyelembe véve a kapott eredményeket a különböző katalizátorokon, végeztünk egy kísérletet az Au hordozós alumínium-oxid és cérium-dioxid mintákon előnyös katalitikus tulajdonságaiknak a kombinálásával. Ha 1% Au/CeO₂-ot és Al₂O₃-ot kettős katalizátorágyban alkalmaztuk, a DME bomlás mértéke 723 K-en 90%, 773 K-en 100% volt. A H₂ szelektivitás 22 és 26% között, a yield értéke 23% volt 773 K-en. Ha az 1% Au/CeO₂-ot mechanikusan kevertük össze az alumínium-oxiddal a H₂ szelektivitás 600 K körül 30-35% közé esett és a yield H₂ 37% volt 773 K-en. Magasabb H₂ képződés értéket kaptunk, ha az előállításnál az aranyat Al₂O₃-CeO₂ vegyes oxidra impregnáltuk. A H₂ szelektivitás 35-40% volt, a H₂ hozam meghaladta a 40%-os értéket 773 K-en. A termékeloszlást a 23.A és 23.B ábrákon mutattuk be, míg a szelektivitás és H₂ hozam értékeket a 24.A és 24.B ábrákon.

5. Mérési eredmények bemutatása és értelmezése

Víz hozzáadása a DME-hez ($\text{H}_2\text{O}/\text{DME} = 1$) drámai hatást gyakorolt a termék eloszlásra. A CH_4 és a CO tartalom lecsökkent és a hidrogénképződés növekedett (**23.C és 23.D ábrák**). Így a H_2 szelektivitás majdnem 80% volt, míg a H_2 yield megközelítette a 73%-os értéket (**24.C és 24.D ábrák**). Időben követve a reakciót 773 K-en 10 óra elteltével sem tapasztaltunk dezaktiválódást. Ha a $\text{H}_2\text{O}/\text{DME}$ arányt háromra növeltük, csak egy kismértékű fokozódást tapasztaltunk a H_2 képződésben.

Az etanol¹³³ és a DME²⁴ $\text{Mo}_2\text{C}/\text{norit}$ katalizátorokon korábban végzett bomlási és reformálási tanulmányainkban azt találtuk, hogy a kálium jelenléte markánsan elősegítette a hidrogénképződést. Hasonlóan hajtottunk végre kísérleteket jelen esetben is. Az elvárásainknak megfelelően azt tapasztaltuk, hogy 1% K-ot adva az 1% $\text{Au}/\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ katalizátorhoz pozitív hatást gyakorolt a hidrogénképződésre a DME reformálásában. Ebben az esetben ez eddigi eredményekhez képest még magasabb H_2 hozamot mértünk 773 K-en (86-87%). A **25. ábrán** jól látható, hogy ez az érték változatlan maradt időben, 10 órát követve a reakciót.

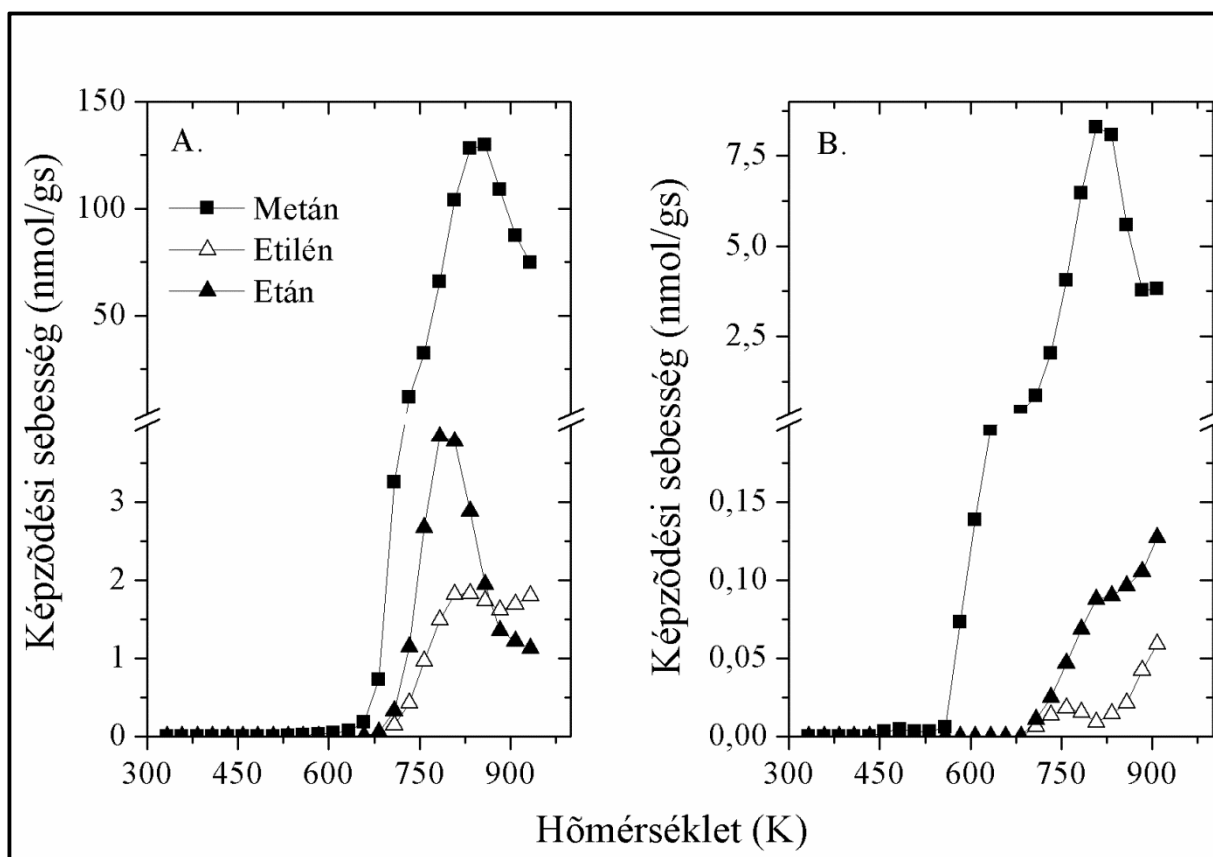


25. ábra A DME reformálása során a konverzió és a termékösszetétel változása a hőmérséklettel (A) valamint a H_2 szelektivitás, a H_2 yield és a konverzió az idő függvényében 773 K-en (B) 1% K + 1% $\text{Au}/\text{CeO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ (együttes impregnálás) katalizátort alkalmazva. A DME: víz mól arány 1:1

5. Mérési eredmények bemutatása és értelmezése

5.2.3.4. TPR mérések

A katalitikus mérések befejezése után TPR méréseket végeztünk (**26. ábra**). Azt tapasztaltuk, hogy a felületi széntartalmú lerakódás mennyisége és reakcióképesség függ a reakcióhőmérséklettől. 773 K-en 15 órás 1% Au/CeO₂-Al₂O₃-on történő DME bontás után a felületi szén csak 700 K körül reagált hidrogénnel, nagy mennyiségű metán képződést eredményezve (Tp = 830 K) és sokkal kevesebb etánt valamint etilént (Tp = 705-730 K) (**25.A ábra**). A DME ugyanezen a katalizátoron történő ugyanilyen kísérleti körülmények közötti reformálása után hasonló vegyületek képződését azonosítottuk, de sokkal kisebb mennyiségben. A csúcs hőmérsékletek változatlanok maradtak (**25.B ábra**). Ez az eredmény azt sugallja, hogy a víz megakadályozza a széntartalmú vegyületek lerakódását, nagy valószínűséggel elreagálva a felületi széntartalmú anyagokkal.



26. ábra A DME 773 K-en történő 13 órás bomlása (A) illetve. reformálási (B) reakciója után detektált TPR spektrum 1% Au/CeO₂ + Al₂O₃ (együttes impregnálás) katalizátoron

5.2.3.5. Eredmények értelmezése

A dimetil-éter és a hordozós arany katalizátorok kölcsönhatásának megismerése érdekében a számos általunk kapott és a szakirodalomban lévő eredményeket hasonlítottunk össze. A DME adszorpcióját Au egykristályon még nem tanulmányozták. Viszont korábbi vizsgálataink során a Rh(111) esetében azt találtuk, hogy a DME 1,2 eV-al csökkenti a Rh kilépési munkáját jelezvén, hogy a DME-nek egy kifelé mutató pozitív dipólusmomentuma van¹³⁴. A DME adszorpciójának rezgési módja jól megfelelt a gázfázisú értékeknek. 100 K-en történő DME adszorpcióját követő HREELS analízis során nem találtunk a DME adszorpciójára, disszociációjára jellemző spektrális sajátosságot. Oxigén hozzáadása azonban egyértelműen metoxi-csoportokat jelzett HREEL spektroszkópiával¹³⁴.

Feltételezzük, hogy a tömbi aranyak nem kellene nagyobb reaktivitást mutatnia a dimetil-éterrel, mint a ródiumnak. A helyzet azonban eltérő lehet az arany nanorészecskék esetében, amelyek sokkal nagyobb reakcióképességet mutatnak. Habár ezt nem könnyű bizonyítani, mivel a legtöbb oxidhordozó maga is aktiválhatja az adszorbeált DME molekulákat. Ezt az eredményt jól láttuk a tiszta és arany tartalmú oxidok IR spektrumaiban is. Más a helyzet szilícium-oxid hordozós arany és inert SiO₂ esetében. TPD és FTIR méréseinkből kiderült, hogy a DME adszorpciója gyenge és nem disszociál a tiszta szilícium-dioxid felületén 300 K-en: a deszorpció csúcs hőmérséklete $T_p = 373$ K. A DME 300 K-en történő adszorpcióját követve 5% Au/SiO₂-n gyenge abszorpciós sávokat tudtunk azonosítani 2958 és 2853 cm⁻¹-nél, amit a metoxi-csoportok rezgésének tulajdonítottunk a



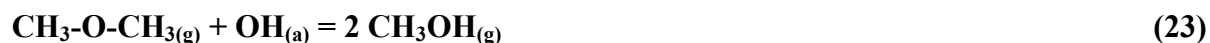
reakcióban. Ezek szerint az arany képes elősegíteni a DME-ben a C-O kötés hasadását Au-OCH₃ felületi komplexet eredményezve. A 2925 cm⁻¹-es hullámszámnál detektált rezgés nagyon valószínű, hogy egy disszociálatlan DME-nek felel meg. Ugyanezt az abszorpciós sávot figyeltük meg a gázfázisú DME IR spektrumában és az Al₂O₃-on adszorbeálódott DME esetében is 150 K-en^{131,132}. A legintenzívebb abszorpciós sávok 2955, 2838, 2889, 1473, 1457 és 1071 cm⁻¹-nél a CeO₂-alapú mintákon a metoxi-csoportoknak tulajdonítható és nagy valószínűséggel a cériumon adszorbeálódtak. Mivel az adszorbeált CH₃ csoportra jellemző spektrális tulajdonságokat nem tudtunk meghatározni^{113,114}, nagyon valószínű, hogy a CeO₂ oxigén atomjához kapcsolódott Ce-OCH₃ vegyületet létrehozva a felületen. Az Au/CeO₂-ban

5. Mérési eredmények bemutatása és értelmezése

az arany hatása a fentebbi abszorpciós sávok alacsonyabb stabilitásában nyilvánul meg, jelezve, a metoxi-csoportok adszorpciójának átvándorlását a cériumról az aranyra, ahol gyorsabban játszódik le a bomlásuk. Az 1583, 1375 és az 1315 cm^{-1} -nél detektált sávokat a cériumon kialakult formiát-csoportoknak tulajdonítottuk:



A DME katalitikus reakciót vizsgálva összhangban a korábbi tanulmányainkkal azt találtuk, hogy a bomlás és a reformálás hordozós Au nanorészecskéken érzékenyen függ a hordozó természetétől. Az Au/CeO₂ volt a legaktívabb a metanol és az etanol reakcióiban. A metanol esetében a hidrogénképződés yieldje elérte a 93%-ot 773 K-en. Míg az adszorbeált etanol esetében a C-C kötés csak korlátozott mértékben szakadt még Au/CeO₂-on is, így a hidrogén képződése sokkal kisebb volt. Ez a jelleg megjelent a jelen esetben is, itt hasonlóan a C-O kötés szakadás lehet a leglassabb lépés a DME bomlásában Au/CeO₂-on: a DME konverziója viszonylag alacsony értéken maradt, 20% körül még 773 K-en is (**22.A ábra**). Mindazonáltal, a hidrogénképződésre vonatkozóan, az Au/CeO₂ mutatta a legnagyobb aktivitást a vizsgált Au minták közül. Ellentétben az Au/Al₂O₃-al, ami hatékonyan katalizálta a DME bomlását (**22.B ábra**), a legfontosabb reakció út alapvetően különböző volt. Az utóbbi esetben az elsődleges termék a metanol volt, ami a DME hidrolízisét sugallja az alumínium-oxid OH-csoportjának részvételével



CeO₂+Al₂O₃ vegyes oxidot használva az Au nanorészecskék hordozójaként magasabb hidrogén képződési sebességet eredményezett mind a DME bomlása, mind pedig reformálása során. Ez a magas aktivitás az Al₂O₃ hidratációs tulajdonságának, az ebből következő metanol képződésnek és az Au-CeO₂ felület magas reakcióképességének köszönhető a metanol aktiválásában és bomlásában



A metanol bomlásában az Au/CeO₂ magas aktivitásának feltehető okait az előzőekben már részletesen tárgyaltuk. Figyelembe véve a DME gyors konverzióját metanollá a vegyes

5. Mérési eredmények bemutatása és értelmezése

katalizátorokon és a könnyen végbemenő metoxi-csoport képződést metanolból, azt feltételezzük, hogy a DME-ből képződő hidrogén leglassabb lépése Au/CeO₂+Al₂O₃ katalizátoron a metoxi-csoportban az egyszeres C-H kötések hasadása



Káliumot adva az Au/CeO₂ + Al₂O₃ katalizátorhoz a DME reformálása során a hidrogénképződés tovább gyorsult, ami talán a kálium promotáló hatásának tulajdonítható a víz-gáz reakcióban,



amelyet jól katalizálnak a CeO₂ hordozós fém katalizátorok és a Mo₂C¹³³. Tény az, hogy a metán tartalom is redukálódott a K adalékolt mintákon ezt jelezte a metán reformálásának fokozott sebessége



Arra mutattunk rá, hogy a kálium elektron donorként viselkedik az adszorbeált vízzel és a CO-dal, aktiválni tudja ezeket a molekulákat, így azok reakciójában magasabb képződést eredményezve¹³⁵.

5. Mérési eredmények bemutatása és értelmezése

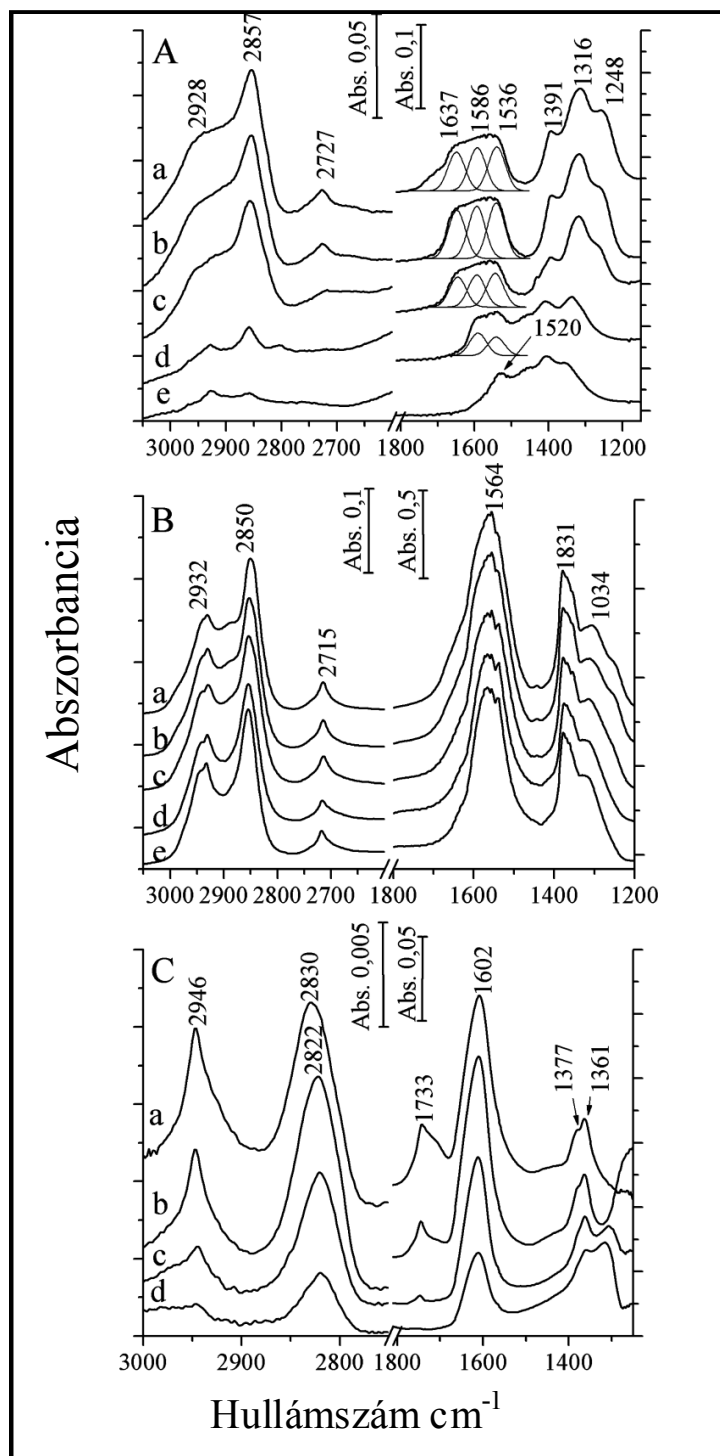
5.2.3.6. Főbb konklúziók

- (i) Az FTIR spektroszkópiás mérésekből kiderült, hogy oxid hordozós Au katalizátorokon a DME bomlásában metoxi-csoportok képződnek.
- (ii) A DME bomlásának iránya Au katalizátorokon függ a hordozó természetétől. Még Au/CeO₂ katalizátorok hidrogén képződést eredményeznek, addig az Au/Al₂O₃-on lejátszódó legfőbb folyamat a DME hidrolízise. Kombinálva ezeket a tulajdonságokat, Au/CeO₂ + Al₂O₃ minta egy nagyon hatékony katalizátorhoz vezetett a hidrogénképződés szempontjából a DME bomlási és reformálási reakcióiban.
- (iii) A magas aktivitást a könnyű metanol képződésnek tulajdonítottuk alumínium-oxidon és az Au/CeO₂ felület magas aktivitásának a képződött metanol tovább bomlásában.
- (iv) Káliumot adva ehhez a katalizátorhoz promotálja a hidrogén képződését.

5.2.4. Hangyasav vizsgálata

5.2.4.1. Infravörös spektroszkópiás mérések

Az **27. ábrán** ábrázoltuk az adszorbeált és a különböző hőmérsékletekhez tartozó hangyasav IR spektrumát ($T_R = 673\text{ K}$) különböző mintákon és folyamatos szívatas közben. 1% Au/CeO₂-on abszorpciós sávokat figyeltünk meg 2928, 2857 és 2727 cm⁻¹-nél a C-H rezgési tartományban. Alacsony frekvencia tartományban 1640 és 1500 cm⁻¹ közötti széles abszorpciós sajátosság 1637, 1586 és 1536 cm⁻¹-es csúcsokra bontható fel. Jól detektálható abszorpciós sávok is megjelentek 1391, 1316, 1248 és 1081 cm⁻¹-nél. Nagyobb mennyiségű HCOOH esetén egy 1728 cm⁻¹-nél is láttunk sajátosságot (nem látható az ábrán). A minta fűtése az összes sáv csökkenését okozta, valamint az 1728 cm⁻¹-es sáv eltűnését még 373 K-nél. Gyakorlatilag azonos spektrumot kaptunk a hangyasav adszorpcióját követően tiszta CeO₂-on, azzal a különbséggel, hogy a sávok sokkal stabilabbak voltak. Az 1% Au/SiO₂-re kapott eredmények vizsgálata során megállapítottuk, hogy magasabb frekvencia tartományban majdnem azonos adszorpciós sávokat kaptunk, mint az előző katalizátorokon. Detektáltunk egy sávot 1733 cm⁻¹-nél, egy nagyon intenzív elnyelési sávot 1602 cm⁻¹-nél és egy kevésbé intenzívet 1377 és 1361 cm⁻¹-nél is. Ha az adszorpciós réteget folyamatos szívatas közben fűtjük, az 1733 cm⁻¹-es sáv eltűnik 523 K-nél, de az 1602 cm⁻¹-nél lévő spektrális sajátosság még detektálható 573 K-nél is. Ha az Au tartalmat 5%-ra növeljük, akkor az 1600, 1377 és az 1361 cm⁻¹-nél lévő alacsony frekvencia sávok intenzitása némileg erősebb lett, de azok hőstabilitása változatlan maradt. Az Au mentes tiszta hordozók IR mérései nagyon hasonló spektrumokat eredményeztek, a SiO₂ kivételével, ahol nem jelent meg adszorpciós sáv 1700-1500 cm⁻¹ között. A **7. táblázat** tartalmazza a hangyasav és a formiát jellegzetes rezgéseit azok lehetséges jelöléseivel együtt.



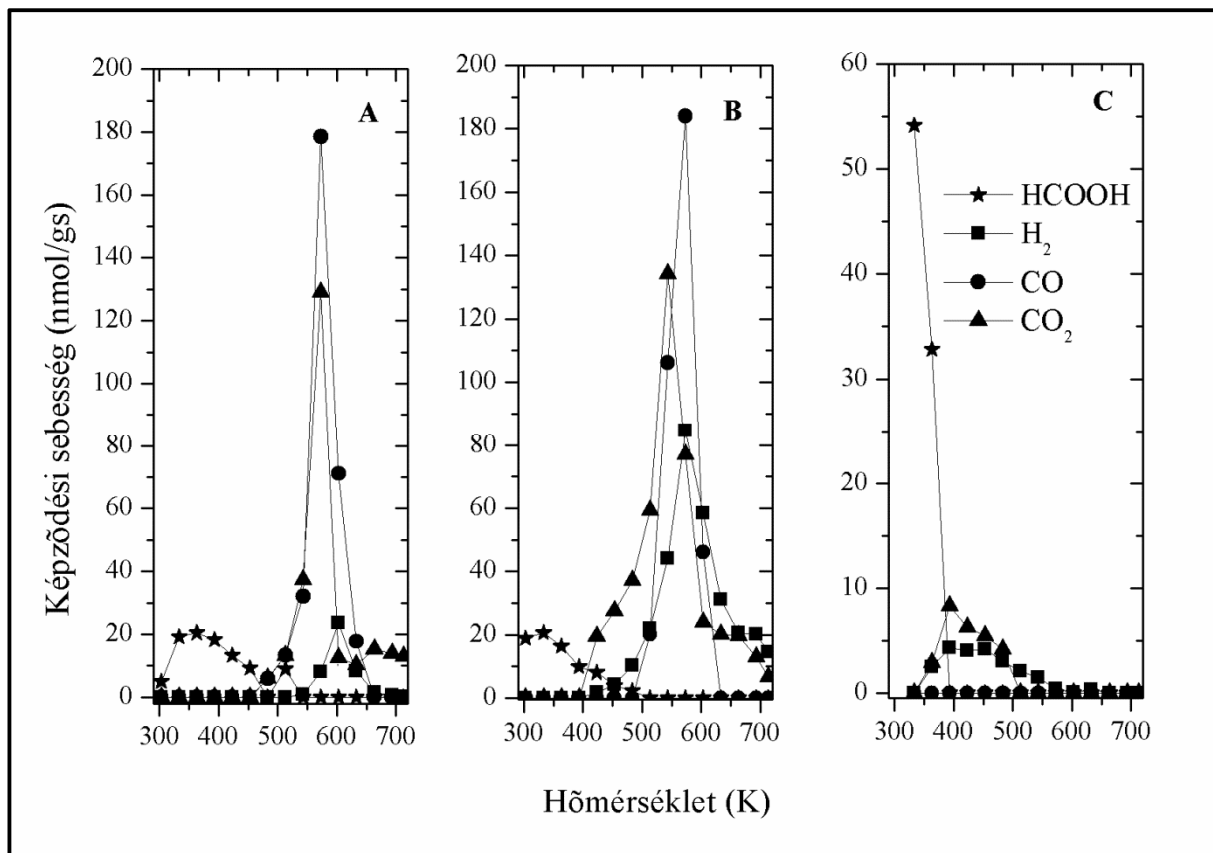
27. ábra A HCOOH 300 K-en történő adszorpciójának FTIR spektruma 1% Au/CeO₂-on (A), CeO₂-on (B) és 1% Au/SiO₂-on (C) és különböző hőmérsékletekre felfűtve folyamatos szívás közben: a, 300 K; b, 373 K; c, 473 K; d, 523 K; e, 573 K

5. Mérési eredmények bemutatása és értelmezése

7. táblázat *A hangyasav disszociatív adszorpciója során kialakuló vibrációs rezgések (cm^{-1} -ben kifejezve)*

Jellemző rezgések	CeO_2	Au/CeO_2	Au/SiO_2
$\nu_a(\text{OCO})$ és CH def.	2953		
$\nu(\text{CH})$ hangyasav	2928	2928	2946
$\nu(\text{CH})$	2871	2857	2830
$\nu_a(\text{OCO}) + \delta_a(\text{CH})$	2737	2727	
$\nu(\text{O})$	1668	1637	
$\nu_a(\text{OCO})$	1555	1586	1602
$\nu_s(\text{OCO})$	1386	1391	1377
$\nu_s(\text{OCO})$	1369	1316	1361
CO	1288	1248	

5.2.4.2. Hőmérséklet programozott deszorpció



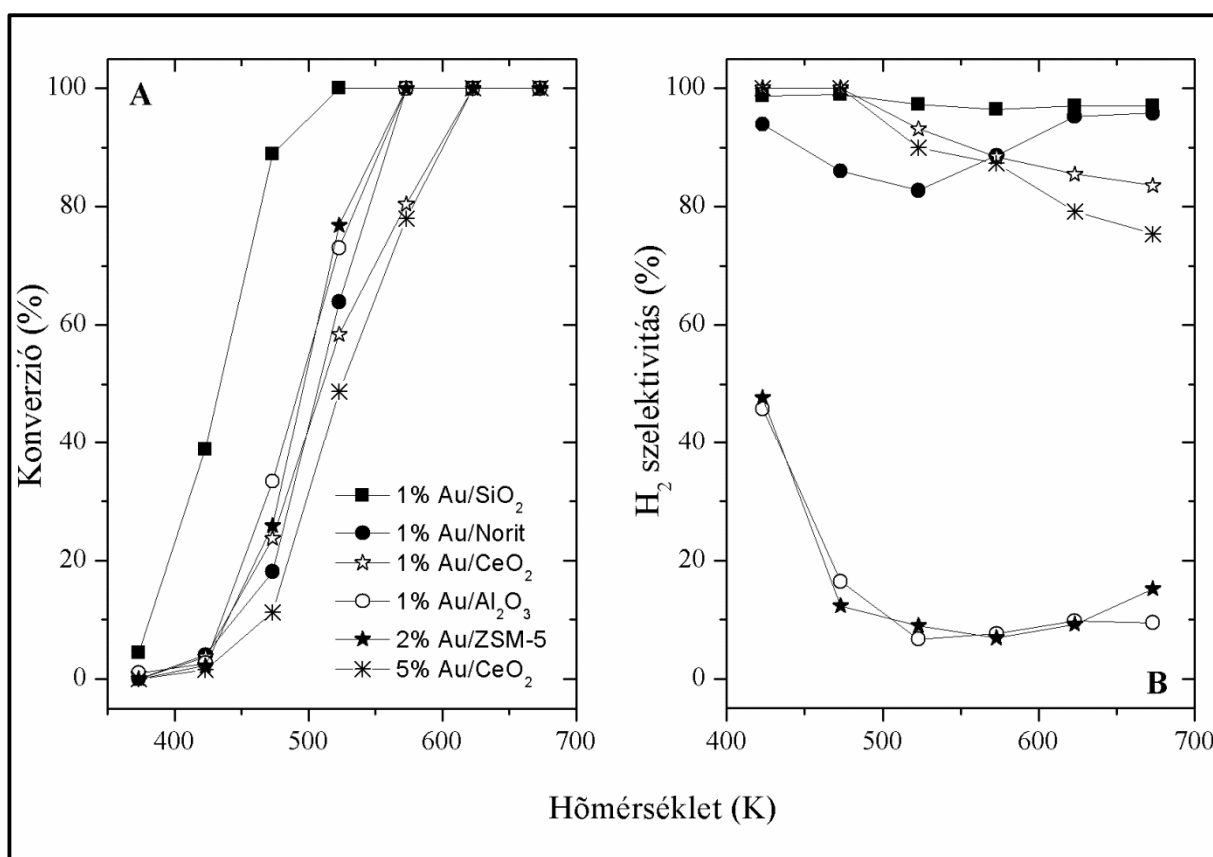
28. ábra *A hangyasav 300 K-en történő adszorpcióját követő TPD spektrumok 1% Au/CeO₂-on (A), tiszta CeO₂-on (B) és 1% Au/SiO₂-n*

5. Mérési eredmények bemutatása és értelmezése

A hangyasav katalizátorokon való adszorpciója után kapott különböző termékek TPD spektrumai a **28. ábrán** láthatóak. Az adszorbeálódott hangyasav deszorpciója nagyon alacsony volt tiszta CeO_2 -on, 300 K felett kezdődött és 450 K-ig folyamatos volt. Az egyéb termékek deszorpciója (CO és CO_2) 500 K felett indult el, 570 K körül eredményezve egy maximumot. Sokkal kisebb H_2 mennyiséget mértünk $T_p = 600$ K. Hasonló TPD spektrumot kaptunk 1% Au/CeO_2 esetében, azzal a különbséggel, hogy a hidrogénfejlődés már 400 K fölött megfigyelhető volt és szélesebb TPD csúcsot kaptunk. Eltérő TPD görbékét regisztráltunk Au/SiO_2 és Au/norit (nem látható) esetében, ahol a gyengén kötött hangyasav mellett csak kis mennyiségű CO_2 és H_2 deszorbeálódott 350 és 500 K között CO nélkül.

5.2.4.3. Katalitikus mérések

A **29.A ábrán** látható a hangyasav konverziója különböző hordozós 1% Au tartalmú anyagokon. Jól látszik, hogy az Au katalizátorok katalitikus teljesítményét markánsan befolyásolja a hordozó természete, amely az eddigi mérésekkel is teljesen összhangban van.

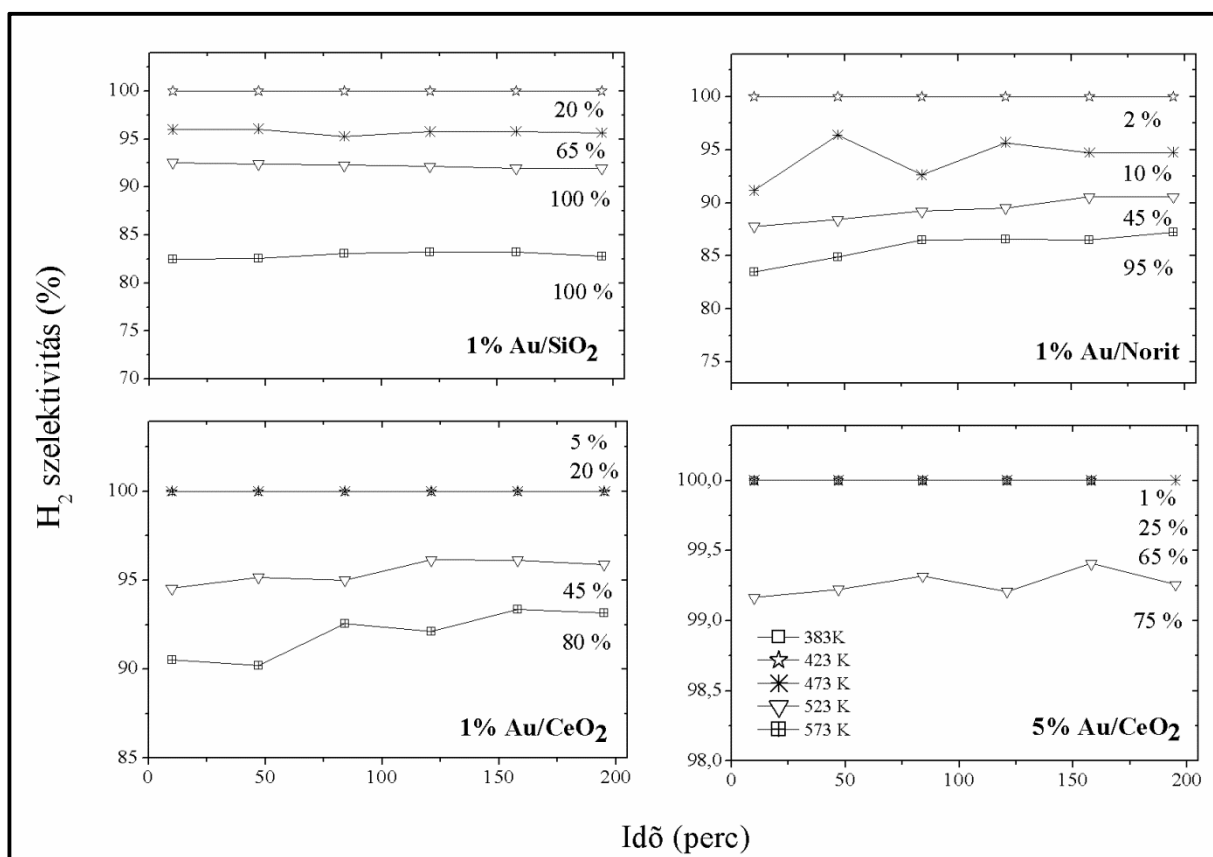


29. ábra A hangyasav konverziója (A) és a képződött hidrogén szelektivitása (B) különböző hordozós Au katalizátorokon a hőmérséklet függvényében

5. Mérési eredmények bemutatása és értelmezése

A legaktívabb katalizátoron, az Au/SiO₂-n, a bomlás 373 K-nél kezdődik és a teljes konverziót 523 K-nél éri el. Nagyon kis különbség van a különböző arany minták hatékonyságában. Érdekes módon a CeO₂-on az Au tartalom tovább növelése 5%-ra konverzió csökkenést okozott minden hőmérsékleten. A CeO₂ alapú katalizátorokon metanol és formaldehid nyomokat is detektáltunk.

A reakció termékei is különböznek a hordozók természetétől függően. A H₂ képződés szelektivitása Au/CeO₂-on 100% volt 423-473 K között, de magasabb hőmérsékleteken csökkent. Az Au/SiO₂-n is 100% volt a szelektivitás 373 K-en, ami 98%-ra csökkent 423-473 K között és 97%-ra 523 K-en, ahol a hangyasav bomlása teljessé vált. Magas szelektivitást mértünk az Au/noriton is (95-84%). A legalacsonyabb értéket (kb. 10%) az Au/Al₂O₃ és az Au/ZSM-5 esetében találtuk. A hidrogénképződés szelektivitásának hőmérsékletfüggése a **29.B ábrán** ábrázoltuk.



30. ábra A hangyasav bomlása során képződött hidrogén szelektivitása különböző hordozós Au katalizátorokon az idő függvényében különböző hőmérsékleteken a hangyasav konverziójának feltüntetésével (%-ban)

5. Mérési eredmények bemutatása és értelmezése

A hőmérséklet hatásának meghatározása után a hangyasav bomlását időben követtük 623-673 K közötti hőmérsékletintervallumban a teljes bomlás szakaszában. Csak kis mértékű csökkenést tapasztaltunk a hangyasav konverziójában és a H_2 képződés szelektivitásában körül-belül 7 órás mérési intervallumokban. Magas stabilitást találtunk alacsonyabb hőmérsékleteken, ahol a hidrogén szelektivitás magasabb volt. CO-mentes H_2 -t kaptunk 1% Au/ SiO_2 -n és 1-5% Au/ CeO_2 -on 383-473 K között. A mért szelektivitás adatokat a **30. ábrán** jelenítettük meg. CO hozzáadásának hatására gyakorlatilag semmilyen változást nem tapasztaltunk sem a konverzióban sem a H_2 szelektivitásban.

Hasonló méréseket hajtottunk végre a tiszta oxid hordozókkal, amelyeket ugyanúgy kezeltünk, mint az Au tartalmú mintákat. Összhangban a korábbi tanulmányokkal^{75,76}, a hangyasav bomlása a tiszta oxidokon is megtörtént, főként a dehidratációs folyamat játszódott le. A konverzió még 523 K-nél is 5-15% alatt maradt, ami tisztán jelzi az Au jelentős katalitikus hatását. Néhány fontos adatot a hangyasav bomlásáról különböző katalizátorokon a **8. táblázat** mutatva be. Figyelembe véve a hordozós Au diszperzitás értékeit a fajlagos aktivitást turnover frekvenciába (N_{H_2} , a felületi Au atomra vonatkoztatva) átszámolva fejeztük ki 473 K-en. Ez a következő sorrendet adta: Au/ SiO_2 , Au/norit, Au/ CeO_2 , Au/ZSM-5 és Au/ Al_2O_3 .

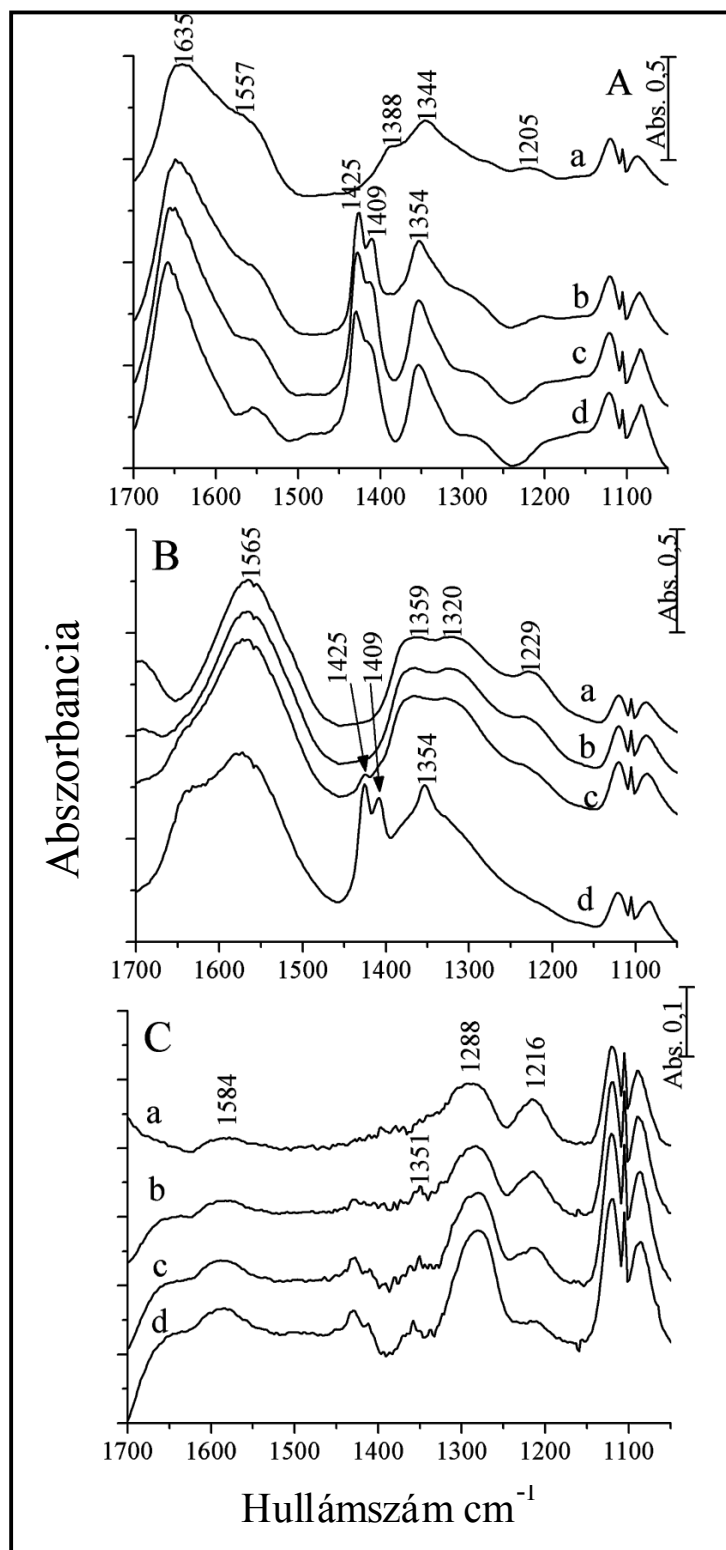
8. táblázat A különböző hordozós katalizátorok arany tartalmának átlagos részecskemérete, diszperzitása, valamint a hangyasav bomlásának és a hidrogénképződésnek a turnover frekvenciái

Katalizátor	Átlagos részecskeméret (nm)	Diszperzitás	TOF(H_2) s^{-1} 473 K	TOF($HCOOH$) s^{-1} 473 K
1% Au/ SiO_2	6,5	0,2	1,951	2,082
1% Au/norit	5,7	0,3	0,297	0,317
1% Au/ CeO_2	1,9	0,7	0,082	0,119
1% Au/ Al_2O_3	5,5	0,25	0,005	0,439
1% Au/ZSM-5	3,3	0,43	0,027	0,002

5. Mérési eredmények bemutatása és értelmezése

Ahhoz, hogy megállapítsuk, hogy milyen adszorbeált formák vannak a felületen dinamikus körülmények között, FTIR spektroszkópiás tanulmányokat hajtottunk végre in situ a katalitikus reakció alatt $\text{HCOOH} + \text{Ar}$ gázkeveréket áramoltatva 383-523 K között. A kapott spektrumokat a **31. ábrán** mutattuk be. 1% Au/CeO₂-on intenzív abszorpciós sávok mellett a hangyasavnak megfelelő 1720-1730 cm⁻¹ sávot is tapasztaltuk (az ábrán nem látható), intenzív spektrális tulajdonságok jelentek meg 1635, 1557, 1388, 1344, 1205 és 1125 cm⁻¹-nél 383 K-en. A reakcióhőmérsékletet emelve 423-523 K között, új abszorpciós sáv jelent meg 1425 és 1409 cm⁻¹-nél, a többi sáv változatlan maradt (**31.A ábra**). Ha a gázelegyet tiszta Ar-ra cseréltük azt tapasztaltuk, hogy csak enyhén csökkent ezeknek az abszorpciós sávoknak az intenzitása. Hasonló eredményt kaptunk tiszta CeO₂ esetében, viszont sokkal erősebb rezgést találtunk 1565 cm⁻¹-nél (**31.B ábra**). Ellenben az 1% Au/SiO₂ esetében jól látható különbséget kaptunk. A hangyasav molekula 1750 cm⁻¹-es spektrális jellemzőjén kívül csak gyenge abszorpciós sávok jelentek meg 1584, 1351, 1288, 1216, 1140 és 1085 cm⁻¹-nél (**31.C ábra**).

1% Au/SiO₂-n kinetikai méréseket is végeztünk kis konverzióknál, 10% alatt. A hangyasav parciális nyomását változtattuk a teljes áramlási sebességet 40 ml/min állandó értéken tartva Ar gázt adva a rendszerhez. A hangyasav reakciójának hőmérsékletét 393-433 K tartományon belül változtatva, ezen körülmények között a reakció nullad rendű kinetikát követett. Az Arrhenius görbéből számolt hangyasav bomlására vonatkozó aktiválási energia 60,7 kJ/mol, a hidrogénképződése pedig 58,5 kJ/mol volt.

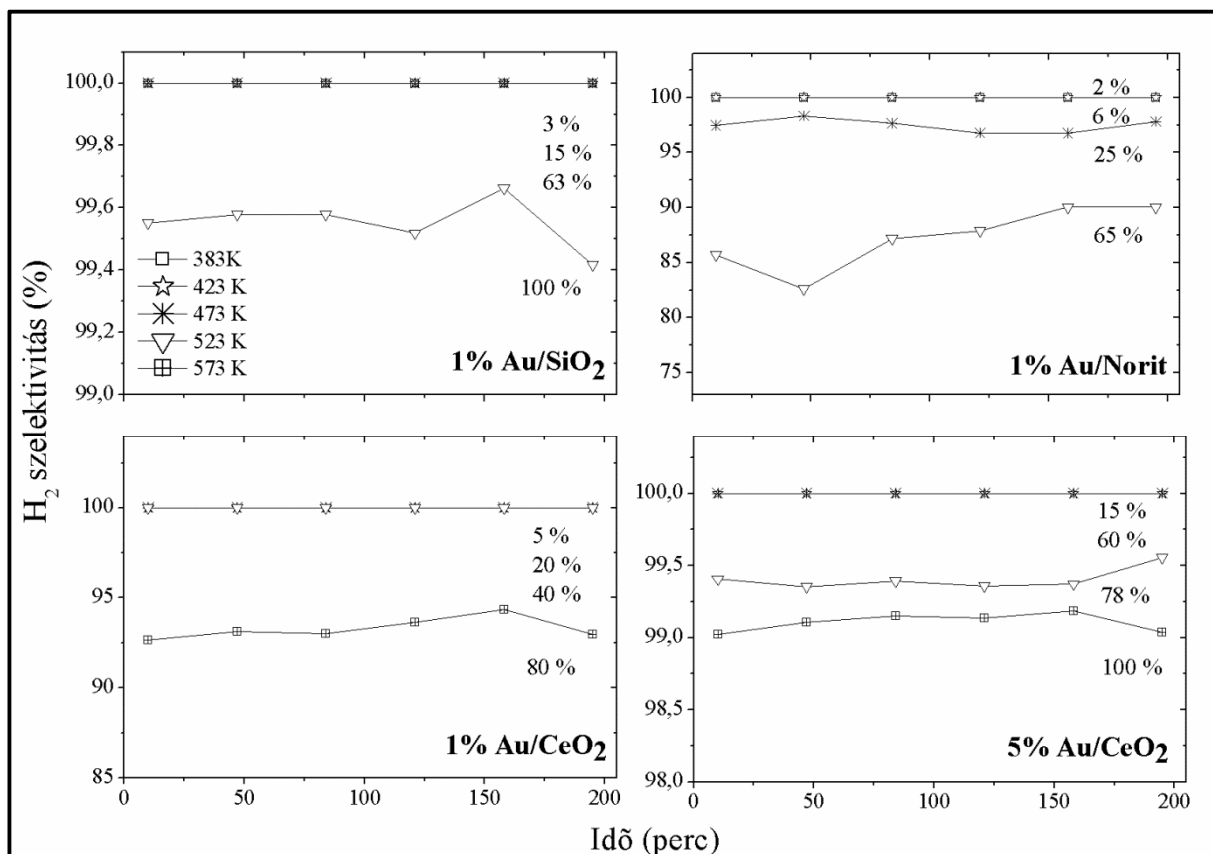


31. ábra A hangyasav bomlása során kapott in situ IR spektrumok különböző hőmérsékleteken 1% Au/CeO₂-on (A), CeO₂-on (B) és 1% Au/SiO₂-on (C):
 a, 383 K; b, 423 K; c, 473 K; d, 523 K

5. Mérési eredmények bemutatása és értelmezése

5.2.4.4. Hangyasav reformálása

Víz hozzáadásának hatása a hangyasavhoz annak konverzióját csak némileg befolyásolta a legtöbb katalizátor esetében. A hangyasav bomlását követtük időben 383 és 573 K hőmérsékletek között. A különböző katalizátorokra vonatkozó adatok azt mutatták, hogy a kisebb ingadozásoktól eltekintve nagy változás nem történt (32. ábra).



32. ábra A hangyasav reformálása ($\text{HCOOH}/\text{H}_2\text{O} = 1$) során képződött hidrogén szelektivitása különböző hordozós Au katalizátorokon az idő függvényében különböző hőmérsékleteken a hangyasav konverziójának feltüntetésével (%-ban)

A hidrogénszelektivitás a bomlási reakciók során is nagyon magas volt (100%) alacsony hőmérsékleten, így a víz pozitív hatása többnyire magasabb reakcióhőmérsékleteken látszódott. A katalizátorok hidrogénképződésben való hatékonyságának megítéléséhez és pontosabb összehasonlíthatóságuk érdekében kiszámítottuk a H₂ képződés yieldjét. A különböző mintákhoz tartozó eredmények a 9. táblázatban lettek feltüntetve. A legmagasabb

5. Mérési eredmények bemutatása és értelmezése

yield értéket (99,5%) az Au/SiO₂-n kaptuk 523 K-en, ezt jól megközelíti az 5% Au/CeO₂-on kapott érték is.

9. táblázat Néhány jellemző adat a hangyasav reformálása során képződött hidrogénképződésre különböző hordozós arany katalizátorokon

Katalizátor	Hőmérséklet (K)	Konverzió (%)	H ₂ szelektivitás (%)	H ₂ yield
1% Au/SiO₂	383	3	100	3
	423	15	100	15
	473	63	100	63
	523	100	99,5	99,5
1% Au/norit	383	2	100	2
	423	7	100	7
	473	25	97	24,2
	523	66	88	58
1% Au/CeO₂	383	6	100	6
	423	18	100	18
	473	43	100	43
	523	75	93	69,7
5% Au/CeO₂	383	16	100	16
	423	60	100	60
	473	78	99,4	77,5
	523	100	99	99

5.2.4.5. Eredmények értelmezése

A hangyasav adszorpciója a legtöbb oxid hordozós Au katalizátorokon intenzív abszorpciós sávokat eredményezett az IR spektrumokban (**27. ábra**). A legfontosabb spektrális jellemzők 1555-1600 és 1386-1361 cm⁻¹ tartományú sávok voltak. Az első a formiát aszimmetrikus rezgésének, a második pedig a szimmetrikus rezgésének tulajdonítható¹³⁶. Ezek az eredmények jelezték, hogy a hangyasav disszociációja lejátszódik ezeken a mintákon.

A formiát helyét illetően fontos kiemelni, hogy nagyon hasonló spektrumokat vettünk fel Au mentes Al₂O₃ és CeO₂ tiszta hordozókon. Ezzel összevethető képet kaptunk a hangyasav adszorpcióját vizsgáló hordozós Rh tartalmú katalizátorokon végzett korábbi

5. Mérési eredmények bemutatása és értelmezése

tanulmányokban⁵. Ez vezetett ahhoz a feltevéshez, hogy a formiát az oxid hordozóhoz kötődik. Ezt az elképzelést megerősítettük a formiát csoportok számának meghatározásával, ami 5-8-szor több volt, mint a felületen lévő Rh atom. A feltevésre további bizonyítékot adott az IR eredmény Rh/SiO₂-n, ahol nem azonosítottunk formiátra jellemző sávokat a hangyasav 300 K-en történő adszorpcióját követően. Ez arra engedett következtetni, hogy a SiO₂-n nincs formiát és ezt a jelen tanulmány is megerősítette. Formiátot detektáltak Rh(111) egykristályon nagy felbontású elektron energia veszteségű spektroszkópiával 300 K alatt, ami feltételezhetően a hangyasav disszociatív adszorpciójából származik Rh-on, de a képződött formiát instabil és gyorsan bomlott. Ennek eredményeként CO képződött, ami a Rh-hoz kapcsolódott, intenzív abszorpciós sávokat adva 2030 cm⁻¹-nél a Rhx-CO-nak megfelelően. Ez a leírás nagy valószínűséggel érvényes más hangyasav és egyéb hordozós Pt fém kölcsönhatására is.

A helyzet a hordozós aranyon ettől némileg eltér, viszont intenzív formiát sávokat azonosítottunk az FTIR Au/SiO₂ spektrumaiban (**27. ábra**), ami azt sugallja, hogy a formiát az arany részecskékhez kötődik. A formiát spektrális jellemzője Au/SiO₂-n csak 573 K felett tűnik el, jelezve a formiát nagyobb stabilitását az Au-on a Rh-hoz képest. Ennek fényében helyes az a feltételezés, hogy az Au-formiát felületi komplex más oxid hordozókon is megjelenik. Habár ezeknek a koncentrációja összehasonlíthatatlan azokkal a csoportokkal, amelyek a nagy felületű oxidokhoz kötődtek. Ezt a következtetést megerősítettük a TPD eredményeinkkel is (**28. ábra**). Csak kis mennyiségű bomlástermék deszorpcióját figyeltünk meg az Au/SiO₂-n összhangban a kis formiát koncentrációval az arany felületén. Ezzel ellentétben az Au/CeO₂-ről és CeO₂ mintákról nagyobb mennyiségű H₂, CO és CO₂ szabadult fel, amit az oxidokon történő formiát bomlása eredményezett.

A hangyasav bomlása népszerű modellreakció volt az 1950-1960-as években a fémek^{73,74}, oxidok^{75,76} és a hordozós fémek^{73,74,77,78} elektromos szerkezeteinek szerepének tanulmányozására. A kutatások során a méréseinkkel összhangban azokat a katalizátorokat találták aktívnak, amelyek képesek voltak elektront befogadni a hangyasavtól vagy annak a bomlástermékeitől⁷³⁻⁷⁸. A hordozós fémekre kapott eredményekből kiderült, hogy az elektronok Fermi szintjeinek variációja az n-típusú TiO₂ hordozóban befolyásolta a hangyasav bomlásában mért aktiválási energiákat Ni-en⁷⁷. Ez magyarázható a Ni és az n-típusú TiO₂ elektromos kölcsönhatásával.

A TOF vonatkozásában a Rh/TiO₂ mutatta a legmagasabb aktivitást a hordozós Rh minták között. Később több hangsúlyt fektettek a katalizátor felületén lévő formiát képződésére és stabilitására^{73,74,137-141}. Legjobb katalizátoroknak azok a fémek tekinthetők, amelyek könnyen

5. Mérési eredmények bemutatása és értelmezése

képeznek felületi komplexet, de nem magas a stabilitásuk. A bomlási sebesség egy adott hőmérsékleten a formiát képződéshőjének függvényében vulkán-görbét adott^{138,139}. A legésszerűbb kapcsolatot Barteau^{140,141} mutatta be, aki egy lineáris összefüggést talált a formiát bomlási hőmérséklete fémeken és a megfelelő fém oxidok képződéshője között. Az aranyat a kevésbé aktív fémek közé sorolták be. Ez összefüggésben van azzal, hogy az Au kis affinitást mutat a H₂ atomok irányában, ami meg kell jelenjen a hangyasav bomlásában és a formiát C-H kötésének hasadásában.

Ez az összefüggés azonban a fém egykristály felületen kapott eredményekre alapult. Az elmúlt évtizedekben merült fel, hogy a nanoméretű Au meglepően magas katalitikus aktivitást mutat a fő reakciókban, beleértve a H₂ termelő alkoholok és dimetil-éter bomlásait. Ez a helyzet a hangyasav bomlásánál is. A hordozós Au nanorészecskék teljesítménye összehasonlítható a hordozott Rh-éval⁵. A legaktívabb katalizátoron, az Au/SiO₂-n a reakció elindult még 373 K-en vagy közel e hőmérséklet felett és a teljes konverziót 523 K-en érte el (**29.A ábra**). Az eredmények további értelmezésében azt is figyelembe kell venni, hogy két reakció út között lehet különbséget tenni a hangyasav bomlásánál



A **29.B ábrán** látszik, hogy a bomlás iránya Au/SiO₂, Au/norit és Au/CeO₂ majdnem kizárólag a dehidrogéneződési reakciót katalizálják, különösen alacsonyabb hőmérsékleten. Magasabb hőmérsékleteken és konverzióknál viszont a H₂ szelektivitás lecsökken az alkalmazott katalizátortól függő mértékben. A többi Au katalizátoron a dehidratációs reakció volt a fő folyamat (**31. egyenlet**). Fontos rámutatni, hogy nem vagy csak nagyon kis változás történt az aktivitásban és a szelektivitásban még több óra elteltével is. Lehetséges ok a dezaktiválódás hiányára, hogy a CO nem bomlik az Au katalizátoron felületi szénat eredményezve.

Az in situ IR tanulmányokból kiderült, hogy átmeneti formiát képződés történik a reakció alatt 383-523 K között, még Au/SiO₂-n is, ahol a formiát kizárólag az Au részecskékhez kötődött. Ez azt sugallja, hasonlóképp korábbi tanulmányokhoz⁷⁹⁻⁸³, hogy a hangyasav bomlása formiát képződésen és bomláson keresztül játszódik le. A hangyasav bomlására a következő elemi lépéseket javasoljuk:

5. Mérési eredmények bemutatása és értelmezése



Nagy valószínűséggel a lassú lépés az adszorbeálódott formiát C-H kötésének hasadása.

A TOF értékeket összehasonlítva az Au mintákon (8. táblázat), a legmagasabb számított fajlagos aktivitást a dehidrogénezési reakcióban a hordozott Au katalizátorok közül a SiO₂-ra és a noritra kaptuk. Az látszik, hogy az Au nanorészecskék mérete nem játszik nagy szerepet a mérések során alkalmazott arany nanorészecskék méretének intervallumán belül. Ha jelentős volt a hangyasav adszorpciója és reakciója az adott oxid hordozón, akkor a dehidrogéneződési reakció sebessége és a hidrogénképződés szelektivitása csökkent.

Egy érdekes jellemzője a hangyasav bomlásának ezeken az Au katalizátorokon, hogy a hangyasavhoz CO-t adva nem vagy csak nagyon kis mértékben befolyásolja a bomlás sebességét és irányát. Ez ellentétben áll a Rh katalizátorokra kapott eredményekkel, ahol a bomlást csaknem teljesen megállítja a CO jelenléte⁵. FTIR spektroszkópiás mérésekből kiderült, hogy a bomlás során képződött CO erősen kötődött a Rh-hoz és ezáltal lecsökkenti a HCOOH disszociatív adszorpciója számára a szabad Rh helyeket. A CO az Au részecskéken gyengén adszorbeálódik 300 K-en és e felett, így nem meglepő, hogy nem volt megfigyelhető dezaktiválódás még Au/Al₂O₃-on sem, habár tekintélyes mennyiségű CO képződik a bomlásban ezeken a katalizátorokon.

Ezen munka elsődleges célja is a CO-mentes H₂ előállítása volt, nagy erőfeszítést tettünk, hogy fokozzuk a H₂ szelektivitást és a yieldet. A hangyasavhoz víz hozzáadásával eltávolítottuk a kis mennyiségben képződött CO-t az Au/SiO₂-n 473 K-en, Au/noriton 383-423 K között és Au/CeO₂ esetén 383-523 K-en. Nagyon valószínű, hogy ez a víz-gáz reakció következménye:



Más esetekben is tudtuk fokozni kis mértékben a szelektivitást víz jelenlétében, de a 100%-ot nem érte el.

5. Mérési eredmények bemutatása és értelmezése

Végül összehasonlíthatjuk az eredményeket a korábban kapottakkal. Bár a kísérleti körülmények eltérőek, mégis arra a következtetésre juthatunk, hogy a legaktívabb Au/SiO₂ katalizátor katalitikus aktivitása a bomlásban jobb, mint azok a minták, amiket Ojeda és Bulushev^{81,82} tanulmányban használtak. Ha az Au/Al₂O₃ katalitikus viselkedését hasonlítjuk össze a korábban vizsgáltakkal⁸², arra a megállapításra juthatunk, hogy a mi mintánk kevésbé aktív és szelektív a H₂ képződésben. Ez elsősorban a hordozók különböző formáinak és előkezelésének tulajdonítható. Ami a szén hordozós Au és Pt fémek tekintetében jelenik meg, hogy a H₂ képződés szelektivitás és yield a hangyasav reformálásában magasabb a Pt fémek⁸³ esetében.

5. Mérési eredmények bemutatása és értelmezése

5.2.4.6. Főbb konklúziók

- (i) Az FTIR spektroszkópiás mérések Au/SiO₂-n bemutatták 300 K-en a hangyasav disszociatív adszorpcióját és az Au-hoz kötött formiát jelenlétét. A formiát formák képződését még 573 K-en is detektáltuk. Az in situ IR tanulmányokból kiderült, hogy a formiát a katalizátor felületén van a katalitikus reakció alatt 383-523 K-en.
- (ii) Különböző hordozós Au katalizátorok esetében azt találtuk, hogy hatékony katalizátorai a hangyasav gőz fázisú bomlásának 373-573 K között.
- (iii) A bomlás reakcióútját befolyásolta a hordozó természete. Magas szelektivitás értéket kaptunk 90-100% Au/SiO₂-n, Au/noriton és Au/CeO₂-on.
- (iv) Víz hozzáadása a hangyasavhoz fokozta a H₂ yield és a szelektivitás értékeket.

6. Összefoglalás

A technológia fejlődésének egyik elengedhetetlen lépése a katalizátorok alkalmazása és azok folyamatos fejlesztése. Pár évtizede az ipari folyamatok fő célja a lehető legmagasabb konverzió elérése volt, míg ma a katalízis legfontosabb feladata a magas szelektivitás; hiszen sok esetben a képződött melléktermékeknek számos negatív hatása lehet mind gazdasági, mind környezetvédelmi szempontokra vonatkozóan. Az a felfedezés, hogy az anyagok a nanoméretű tartományban megváltoztatják a tulajdonságaikat, a katalízis területén is új utat nyitott a kutatók számára. A nanorészecskék kiemelkedő katalitikus tulajdonsága talán az arany esetében a legszembetűnőbb, hiszen míg tömbi fázisban teljesen inerként viselkednek, addig, ha a részecskék a nano mérettartományba esnek, jelentős katalitikus aktivitást mutatnak; különösen, ha a méretük 2-10 nm és valamilyen oxid hordozón vannak impregnálva. Nem kétséges, hogy a 21. század egyik kihívása a hordozós, azonos méretű, jól szabályozható fém nanorészecskéket tartalmazó katalizátorok előállítása, jellemzése és katalitikus tulajdonságaik megismerése.

Célunk tehát ezen arany nanorészecskéket tartalmazó katalizátorok viselkedésének megismerése a hidrogéntermelő reakciókban. Ehhez olyan kiindulási anyagokat választottunk, amelyekben a C/H arány alacsony, mivel így nagyobb szelektivitást érhetünk el. Fontos szempont volt a reaktánsok kiválasztásánál még, hogy nagy mennyiségben rendelkezésre álljon vagy olcsó legyen az előállítása illetve a környezetre gyakorolt hatása ne legyen káros. Így a legfontosabb vegyületek, amelyek ezen szempontoknak megfelelnek a hangyasav, metanol, etanol és a dimetil-éter. A hidrogén szelektivitás növelésének érdekében minden esetben arany katalizátort alkalmaztunk különböző hordozókra impregnálva. Köztudott, hogy a hidrogén mellett melléktermékként képződött CO nagymértékben lemérgezi az alkalmazott katalizátort már nyomnyi mennyiségben is, a katalizátor fém részecskéihez való adszorpciójával. Ez a tény nagy nehézséget okoz jelenleg is a katalízis kémia területén. Viszont már régebbi vizsgálatok is bizonyították, hogy az arany igen jól oxidálja a CO-t már szobahőmérséklet alatt is. Ezen tények összessége vezetett ahhoz az elképzeléshez, hogy arany nanorészecskék oxidhordozóra való diszpergálásával olyan katalizátort kaphatunk, amelynek segítségével CO mentes hidrogént állíthatunk elő.

Célunk a nanoméretű arany katalitikus vizsgálata volt termikus körülmények között CeO_2 , Al_2O_3 , MgO , TiO_2 , SiO_2 , ZSM-5 valamint norit hordozókon a metanol, etanol,

hangyasav valamint a dimetil-éter bomlásánál, a konverzió és a szelektivitás növelésének lehetőségeinek feltérképezésével.

Az arany katalizátorokat minden esetben impregnálással állítottuk elő, a hordozókra felvitt arany mennyisége 1 és 5% között volt. Ehhez hidrogén-tetrakloroaurát ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$) vizes oldatát használtunk. A termikus mérések előtt az így előállított katalizátorokat 573 K-en 30 percet oxidáltuk és 673 K-en 60 percet redukáltuk *in situ*, 40 ml/min-es gázáramban. A norit hordozót a katalizátor előállítás előtt előkezeltük, 12 órán keresztül 10 w/w%-os sósav oldattal tisztítottuk, majd kloridmentesre mostuk.

A hordozók felületére impregnált arany részecskék méretét transzmissziós elektron mikroszkópiás (TEM) módszerrel határoztuk meg.

A katalizátorok felületén lévő arany részecskék a reakciók alatti oxidációs állapotának változásának követése céljából röntgenfotoelektron spektroszkópiás (XPS) vizsgálatokat készítettünk. Az oxidált arany minták spektrumának mennyiségi elemzése kimutatta, hogy az Au^{3+} mellett az arany egy része Au^{1+} állapotban van. A katalizátor 673 K-es redukciója az Au^{3+} és az Au^{1+} Au^0 -vá alakulásához vezetett, viszont az Au^{1+} nem tűnt el teljesen. Ennek valószínű oka lehet, hogy az arany nanorészecskékben az Au^{1+} -at stabilizálja az oxid hordozó. Az a tény, hogy a Ce^{3+} kötési energiái már akkor megjelentek, amikor az arany a hordozóra került, azt feltételezi, hogy az arany és CeO_2 közötti erős kölcsönhatás a Ce^{4+} részleges redukcióját okozza. Hasonló jelenséget tapasztaltunk amikor néhány Pt fém adszorbeáltattunk CeO_2 felületen.

Infravörös (IR) spektrométerrel a katalizátorok felületén kialakult felületi vegyületeket mutattuk ki, egyrészt az adszorpciót követően szívatás közben a hőmérséklet növelésével, másrészt a reaktáns + víz keverék reformálási reakció során magas hőmérsékleten illetve bevilágítás hatására.

Az alkalmazott kiindulási vegyületek bomlási és reformálási reakcióinak lejátszódását, a termékek képződését és ezek mennyiségét minden esetben HP 5890 Series II. típusú gáz-kromatográffal követtük. A különböző vegyületeket PORAPAK Q és PORAPAK S kolonnák segítségével választottuk el és hővezetőképességi (TC) valamint lángionozációs (FID) detektorokkal analizáltuk.

A katalizátorok pontosabb jellemzésének és a reakciók lejátszódása alatti viselkedésüknek megértése érdekében hőmérsékletprogramozott deszorpció (TPD) valamint hőmérsékletprogramozott redukciós (TPR) méréseket végeztünk. Az alkalmazott körülmények között általunk legaktívabbnak talált katalizátorok esetében meghatároztuk a reakció rendűségét és az aktiválási energiákat is.

A metanol infravörös spektroszkópiás vizsgálata kimutatta, hogy a metanol disszociációja 300 K-en főleg metoxi-csoportok képződésével történik az oxid hordozókon. Az arany jelenlétének következtében a deszorbeálódott termékek mennyisége növekedett. A bomlási reakció iránya és a katalizátor aktivitása érzékenyen függött a hordozó természetétől. A hidrogén képződést tekintve a legaktívabb katalizátor az Au/CeO₂ volt, ezt követte a Au/MgO, Au/TiO₂ és az Au/Norit. Ezzel szemben az Au/Al₂O₃-on a legfontosabb folyamat a dehidratációs reakció volt, ami dimetil-étert eredményezett. Au/CeO₂-on a metanol bomlása 500 K körül indult és 723-773 K-en közelíti meg a teljes konverziót. A képződött termékek H₂ (68%), CO (27%) valamint nagyon alacsony mennyiségű metán és CO₂. A metanol bomlása első rendű kinetikát követett. Ennek a folyamatnak az aktiválási energiája 87 kJ/mol. A H₂ képződés szelektivitása 573-773 K között 90% volt, ez az érték 97%-ra növekedett a metanol:víz (1:1) reakcióelegyet használva, jelezvén a víz részvételét a reakcióban. Az Au katalizátorok dezaktiválódása nem volt tapasztalható még 773 K-en 10 óra alatt sem. Munkánk során arra a következtetésre jutottunk, hogy az arany és a részben redukálódott cérium-dioxid közötti határfelület a felelős az Au/CeO₂ katalizátorok magas aktivitásáért.

Az etanol esetében az infravörös spektroszkópiás tanulmányok kimutatták, hogy az etanol disszociációja etoxi-csoportok képződésével jár 300 K-en valamennyi oxid hordozón. Az Au szerepe nyilvánvalóan látszik az etoxi-csoportok képződésének növekedésében Au/SiO₂-n és a deszorbeálódott termékek mennyiségének a növekedésében a TPD spektrumok alapján. A hordozós Au részecskék többnyire az etanol dehidrogénezését katalizálják, amely hidrogén és acetaldehid termékeket ad. Egy kivétel van az Au/Al₂O₃, ahol a fő folyamat a dehidratáció, ez etilént és dimetil-étert eredményezve fő terméként. A C-C kötés hasadás csak korlátozott mértékben történik meg az összes vizsgálat mintán. A hidrogén képződését illetően a legaktívabb katalizátor az Au/CeO₂, ezt követi az Au/SiO₂, Au/norit, Au/TiO₂ és az Au/MgO. Az elsődleges folyamatban kialakult acetaldehid Au/CeO₂-on átalakul 623 K körül 2-pentanonná és 3-pentén-2-onná. Az etanol bomlása Au/CeO₂-on első rendű kinetikát követett. Ennek a folyamatnak az aktiválási energiája 57,0 kJ/mol. Az Au/CeO₂ nem dezaktiválódott a vizsgált 8 óra alatt még 623 K-en sem.

A dimetil-éter (DME) adszorpcióját és reakcióját vizsgálva az arany nanorészecskéket tartalmazó különböző oxid hordozókon illetve szén noriton az infravörös spektroszkópiás tanulmányok és a hőmérséklet programozott deszorpciók mérések során kiderült, hogy a DME a legszívesebben az oxid hordozókon adszorbeál. Megállapítottuk, hogy a dimetil-éter korlátozottan disszociál metoxi csoporttá arany nanorészecskéken. A hidrogén képződés

szempontjából a leghatékonyabb katalizátor ebben az esetben is az Au/CeO₂ volt. Au/Al₂O₃ katalizátoron a fő folyamat a metanol képződés volt nagyon kevés hidrogén tartalommal. A CeO₂-Al₂O₃ vegyes oxidon lévő Au eredményezte a legaktívabb katalizátort a hidrogénképződés szempontjából. A DME reformálásánál a hidrogén kitermelés megközelítette a 73%-ot 723 – 773 K között. Ezt a jelleget magyarázza a DME metanollá történő hidrolízise alumínium-oxidon és ennek a gyors tovább bomlása az Au/CeO₂ határfelületen. Kálium promótert adva az Au/CeO₂-Al₂O₃ katalizátorhoz tovább fokozza a hidrogén képződést, ezt jelzi a hozam 87%-ig történő növekedése. Nem tapasztaltuk a katalizátor dezaktiválódását 773 K-en 10 órát követve a reakciót.

A hangyasav gőzfázisú bomlását tanulmányozva, különböző hordozós arany katalizátorokon CO mentes hidrogén termelés céljából, a bomlás és a hidrogén képződés tekintetében az Au/SiO₂ katalizátort találtuk a legaktívabbnak, az eddigi vizsgálatainktól eltérően, amelyek esetében, kivétel nélkül az arany-cérium-dioxid volt a legkiemelkedőbb katalizátor. A reakció 373 K-en indult be és 523 K-en vált teljessé. A hordozó természetétől való függés következtében jelentős különbségeket tapasztaltunk a reakciók útjaiban. A SiO₂, CeO₂ és szén Norit hordozós Au katalizátorokon a dehidrogénezési reakció volt túlsúlyban, míg Al₂O₃, ZSM-5 és TiO₂ hordozós Au katalizátorok a hangyasav dehidratációjának kedveztek. Tiszta, CO mentes hidrogént kaptunk Au/SiO₂ és Au/CeO₂ katalizátorokon 473 K alatt. Nem történt változás sem a szelektivitásban, sem az aktivitásban 10 órán keresztül figyelve a reakciót. A legtöbb katalizátor esetében a szelektivitás javult a hangyasavhoz történő víz hozzáadása által. In situ infravörös spektroszkópiás tanulmányok során kiderült, hogy az Au/SiO₂-n képződő formiát kizárólag az Au részecskéken találhatók. A HCOOH bomlása Au/SiO₂-on nullad rendű kinetikát követett. A bomlás aktiválási energiája 60,7 kJ/mol, a hidrogénképződése pedig 58,5 kJ/mol volt.

Munkánkat összefoglalva elmondható, hogy a vizsgált kiindulási anyagok bomlásának hatékony katalizátorai az oxid hordozóra felvitt arany nanorészecskék. Általánosan elmondható, hogy a reakciók iránya nagymértékben függött az alkalmazott hordozó természetétől. A legtöbb esetben a CeO₂ hordozós katalizátorok bizonyultak a legaktívabbnak a hidrogén szelektivitás és a konverzió szempontjából, míg a legkevésbé aktívnak a szilícium-dioxid hordozós katalizátorok bizonyultak. Al₂O₃-at alkalmazva a nanorészecskék hordozójaként a dehidratációs reakció volt túlsúlyban valamennyi kiindulási anyag bomlásakor. A metanol, dimetil-éter adszorpciója első lépésként metoxi csoportot eredményezett, az etanol etoxi csoportot, míg a hangyasav formiát megjelenése közben adszorbeált a felületen. Az XPS mérésekből kiderült, hogy 673 K-en redukálva a

katalizátorokat túlnyomó többségben az arany nanorészecskék Au^0 oxidációs állapotban voltak, de kis mennyiségben Au^+ -t is tartalmaztak.

A reakcióhoz vizet adva a lejátszódó víz-gáz reakció minden esetben a hidrogén képződés növekedését eredményezte.

7. Summary

Using catalytic converters and developing them continuously is an essential step in the development of technology. A few decades ago the main goal of industrial processes was to reach the highest possible conversion, while today the most important task of catalysis is the high selectivity because in lot of cases produced waste products can have several negative economic and environmental effects. The discovery that elements change their characteristics in nano-scale range opened new ways for researchers in the field of catalysis. The outstanding catalytic characteristic on nanoparticles is the most striking in case of gold. They behave totally inert in bulk phase, but when the particles fall into nano size range they show significant catalytic activity; especially if their size is 2-10 nm range and they are impregnated on oxide supports. Undoubtedly, one of the challenges of the 21st century is creating and describing catalysts consisting of supported metal nanoparticles of a uniform size that can be controlled and influence their catalytic behaviour.

Our aim was investigate and describe the catalytic behavior of these supported golden nanoparticles in the hydrogen producing reactions. Such input materials were chosen in which the C/H ratio is low, so greater selectivity can be gained in this way. Other important viewpoints were considered when selecting reactants: should be available in sufficient quantity, cheap and they should not be harmful to the environment. So the most important compounds that comply with these conditions were formic acid, methanol, ethanol and dimethyl-ether. In order to increase hydrogen selectivity gold impregnated catalysts on different supports were used in every case. It is widely known that formed CO as co-product besides hydrogen is poisoning the applied catalyst even in trace amounts by its adsorption to the metal particles of the catalyst. This fact causes difficulties in the field of catalysis chemistry. However, previous experiments were already proved that gold oxidizing CO very effectively even at room temperature. All of these facts led to the conception that the help of these prepared Au gold nanoparticles supported catalyst was able to produced CO-free hydrogen. During my work the catalytic decomposition of methanol, ethanol, formic acid and dimethyl-ether were investigated on nanosize Au supported CeO_2 , Al_2O_3 , MgO , TiO_2 , SiO_2 , ZSM-5 and norit catalysts and identifying the possibilities to increase conversion and selectivity as highest as possible.

Gold catalysts were prepared by impregnation in every case, the applied gold content of the catalysts was between 1 and 5 w/w%. Hydrogen-tetrachloroauric acid ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) was

used as stock solution. Before catalytic measurements the prepared Au samples were oxidized at 573 K for 30 minutes and were also reduced in-situ at 673 K for 60 minutes in 40 ml/min gas flow. The norit support was pretreated before the catalyst was prepared, it was cleaned in 10 w/w% hydrochloric acid solution for 12 hours, then it was washed with miliQ water until it was free of chloride.

The size of the impregnated gold nanoparticle was determined by transmission electron microscopy (TEM) method.

In order to determinate the change of the oxidation state of the gold particles during the reactions on the surface of catalysts X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) measurements were made. Quantitative evaluation of the XPS spectra for oxidized Au samples showed that besides Au^{3+} a fraction of Au is in the Au^{1+} state. Reduction of Au catalyst at 673 K led to the transformation of Au^{3+} and Au^{1+} to Au^0 , but the complete elimination of Au^{1+} was not achieved. The possible reason is that Au^{1+} in the Au nanoparticles is stabilized by the supports. The fact that the BE values of Ce^{3+} already appeared, when Au was deposited onto CeO_2 suggests a strong interaction between Au and CeO_2 resulting in the partial reduction of Ce^{4+} . Similar phenomenon was experienced following the deposition of some Pt metals on CeO_2 .

The surface species formed during the decomposition were studied by infrared (IR) spectroscopy. Two types of experiments were performed: increasing the temperature after adsorption, on the other hand the reformation reaction of reactant + water was followed on high temperature and effect of illumination was also studied.

The decomposition and reaction of the applied compounds and amount of products were identified by HP 5890 Series II. gas chromatograph in every case. The different compounds were separated with the help of PORAPAK Q and PORAPAK S columns and they were analyzed by thermal conductivity (TC) and flame ionization (FID) detectors.

The catalysts were characterized by thermal programmed desorption (TPD) and thermal programmed reduction (TPR) measurements to prescribe and understand better catalytic behaviour. In the case of most active catalysts under the applied circumstances the reaction order of the reaction and the activation energy were identified.

In the case of catalytic decomposition of methanol the infrared spectroscopic examination revealed the dissociation of methanol at 300 K led to the formation of methoxy groups on oxide surfaces. As a result of the presence of gold the amount of products desorbed increased. The direction of the decomposing reaction and the activity of the catalyst sensitively depended on the nature of the applied supports. Considering hydrogen formation

the most active catalyst was Au/CeO₂, it was followed by Au/MgO, Au/TiO₂ and Au/Norit. On the contrary, the most important process on Au/Al₂O₃ was the dehydration reaction, which resulted in dimethyl-ether. The decomposition of methanol on Au/CeO₂ started around 500 K and it approaches the complete conversion at 723-773 K. The created products are H₂ (68%), CO (27%), very low amount of methane and CO₂. The decay of methane showed first order kinetics. The determined activation energy of this process was 87 kJ/ mol. The selectivity of H₂ was 90% between 573 and 773 K, this value increased to 97% by using reaction mix of methanol : water (1:1) indicating the presence of water in the reaction. The deactivation of Au catalysts was not experienced even at 773 K after 10 hours. During our work we were concluded that the interface of gold and the partially reduced cerium-dioxide was responsible for the high activity of Au/CeO₂ catalysts.

In case of ethanol the infrared spectroscopic studies showed that the dissociation of ethanol led to the formation of ethoxy groups at 300 K on all oxide supports. The role of Au was clearly seen in the growth of the formation of ethoxy groups on Au/SiO₂ and in the growth of the amount of desorbed products as proved by the TPD spectra. The deposited Au particles were mostly catalysed the dehydrogenation of ethanol, which gives hydrogen and acetaldehyde. Au/Al₂O₃ is the one exception where the dehydration as the main process was resulted in ethylene and dimethyl-ether as main products. The C-C bond cleavage takes place in a limited way on all the examined samples. Considering hydrogen formation the most active catalyst was Au/CeO₂, it was followed by Au/SiO₂, Au/norit, Au/TiO₂ and Au/MgO. The acetaldehyde formed in the primary process and it was transformed to 2-pentanone and 3-penten-2-one at 623 K. The decomposition of ethanol on Au/CeO₂ followed first order kinetics. The activation energy of this process was 57.0 kJ/ mol. Au/CeO₂ was not deactivated even at 623 K during the examination of 10 hours.

The adsorption and reactions of dimethyl-ether (DME) were investigated on Au nanoparticles supported by various oxides and carbon norit. Infrared spectroscopic and temperature programmed desorption studies revealed that DME adsorbs readily on most oxidic supports. A limited dissociation of DME to methoxy species was established on Au particles by IR spectroscopy. As regards the formation of hydrogen, Au/CeO₂ is the most effective catalyst. On Au/Al₂O₃ catalyst the main process was the formation of methanol with a very small amount of hydrogen. Deposition of Au CeO₂+Al₂O₃ mixed oxide resulted in a very catalyst for H₂ production. The yield for H₂ in the reforming of DME approached the value of 73% at 723 – 773 K. This feature was explained by the hydrolysis of DME to methanol on alumina, and the fast decomposition of methanol at the Au/CeO₂ interface.

Adding potassium promoter to Au/CeO₂+Al₂O₃ catalyst further enhanced the production of hydrogen as indicated by the increase of the yield to ~ 87%. No deactivation of the catalyst was experienced at 773 K for the measured time, ~ 10 h.

Studying the gas phase decomposition of formic acid on different Au-supported catalysts, in order to create CO-free hydrogen, regarding decomposition and hydrogen formation the catalyst Au/SiO₂ was found the most active, on the contrary to our previous examinations where gold-cerium-dioxide was the most significant catalyst without exception. The reaction started at 373 K and reached 100% conversion at 523 K. Significant differences was experienced in the reaction ways due to the dependence on the nature of the support. On SiO₂, CeO₂ and carbon norit-supported gold catalyst the dehydrogenation reaction was the predominant, while on Al₂O₃, ZSM-5 and TiO₂-supported gold catalyst favoured the dehydration of formic acid. Pure CO-free hydrogen was formed on Au/SiO₂ and Au/CeO₂ catalysts under 473 K. Observing the reaction for 10 hours there was no change in either the selectivity or the activity. In case of most catalysts the selectivity improved by adding water to formic acid. Infrared spectroscopic studies prove that formate forming on Au/SiO₂ can exclusively be found on Au particles. The decomposition of HCOOH on Au/SiO₂ followed zero order kinetics. The activation energy of decomposition was 60.7 kJ/ mol and that of hydrogen formation was 58.8 kJ/ mol.

Summarizing, based on the results obtained the deposition of Au nanoparticles on oxid supports was active in the decomposition of the studied compounds. Generally it can be stated that the direction of the reactions considerably depended on the nature of the applied support. In most cases the CeO₂-supported catalyst proved to be the most active considering hydrogen selectivity and conversion, while silica-supported seemed to be the less active. Using Al₂O₃ as carriers of nanoparticles the dehydration reaction was predominant during the decomposition of all the studied compounds. The absorption of methanol, dimethyl-ether resulted in a methoxy group in the first stage, the ethanol resulted in an ethoxy group, while formic acid absorbed formate appeared on the surface. It turned out from XPS measurements that most Au nanoparticles were in oxidation state Au⁰, but they contained a small amount of Au⁺ when the catalysts were reduced at 673 K.

In every case, when adding water to the reaction, the water- gas reaction led to increased hydrogen formation.

8. Irodalmi hivatkozások

- 1 **G. C. Bond**, (1990) *Heterogén katalízis*, Műszaki Könyvkiadó Budapest
- 2 **M. Haruta**, (1997) *Catalysis Today* 36:153
- 3 **P. Tolmacsov, A. Gazsi, F. Solymosi**, (2009) *Appl. Catal. A Gen.* 362:58
- 4 **A. Gazsi, P. Tolmacsov, F. Solymosi**, (2009) *Catal. Lett.* 130:386
- 5 **F. Solymosi, A. Erdőhelyi**, (1985) *J. Catal.* 91:327
- 6 **R. Barthos, A. Széchenyi, F. Solymosi**, (2008) *Catal. Lett.* 120:161
- 7 **W. A. Bone, R. V. Wheeler**, (1906) *Phil. Trans* 1:206
- 8 **W. A. Bone and G. W. Andrew**, (1925) *Proc. Roy. Soc. A* 109:409
- 9 **R. S. Yolles, B. J. Wood, H. Wise**, (1971) *J. Catal* 21:66
- 10 **G. C. Bond**, (1971) *Gold Bull*
- 11 **G. C. Bond, D. T. Thompson**, (1999) *Catal. Rev.-Sci.Eng.* 41:319
- 12 **M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, N. Yamada**, (1978) *Chem. Lett.* 2:405.
- 13 **M. Haruta**, (2001) *Journal of Catalysis* 201:221
- 14 **G. Sandstede, T. N. Veziroglu, C. Derive, J. Pottier**, (1972) *Proceedings of the 9th world hydrogen energy conference, Paris, France*
- 15 **A. Haryanto, S. Fernando, N. Murali, S. Adhikari**, (2005) *Energy Fuels* 19:2098
- 16 **L. F. Brown**, (2001) *Int. J. Hydrogen Energy* 26:381
- 17 **Muradov N**, (2001) *Catal Commun* 2:89
- 18 **Marino F, Boveri M, Baronetti G, Laborde M**, (2001) *Int J Hydrogen Energy* 26:665
- 19 **V. V. Galvita, G. L. Semin, V. D. Belyaev, V. A. Semikolenov, P. Tsiakaras, V. A. Solyanin**, (2001) *Appl Catal A Gen* 220:123
- 20 **C. DÍagne, H. Idriss, A. Kiennemann**, (2002) *Catal Commun* 3:565
- 21 **R. Barthos, F. Solymosi**, (2007) *J Catal* 249:289
- 22 **Á. Koós, R. Barthos, F. Solymosi**, (2008) *J Phys Chem C* 112:2607
- 23 **Barthos R, Széchenyi A, Koós Á, Solymosi F**, (2007) *Appl Catal A Gen* 327:95
- 24 **F. Solymosi, R. Barthos, A. Kecskeméti**, (2008) *Appl Catal A Gen* 350:30
- 25 **G. C. Bond, D. T. Thompson**, (1999) *Catal Rev Sci Eng* 41:319
- 26 **G. J. Hutchings**, (2002) *Catal Today* 72:11
- 27 **M. C. Kung, R. J. Davis, H. K. Kung**, (2007) *J Phys Chem* 111:11767
- 28 **M. S. Chen, D. W. Goodman**, (2004) *Science* 306:525
- 29 **T. V. W. Jannsses, A. Carlsson, A. Puig-Molina, B. S. Clausen**, (2006) *J Catal* 240:108
- 30 **V. Aguilar-Guerrero, B. C. Gates**, (2008) *J Catal* 260:351
- 31 **A. Ueda, M. Haruta**, (1999) *Gold Bull* 32:3
- 32 **F. Solymosi, T. Bánsági, T. Süli Zakar** (2003) *Phys Chem* 5:4724

- 33 **I. Mitov, D. Klissurski, C. Minchev, (2008) *Comptes Rendus De L Acad Bulgare Des Sci* 61:1003**
- 34 **M. Haruta, A. Udea, S. Tsubota, R. M. Torres Sanchez, (1996) *Catal Today* 29:443**
- 35 **A. Nuhu, J. Soares, M. Gonzalez-Herrera, A. Watts, G. Hussein, M. Bowker (2007) *Top Catal* 44:293**
- 36 **F. Boccuzzi, A. Chiorino, M. Manzoli, (2003) *J Power Sources* 118:304**
- 37 **M. Manzoli, A. Chiorino, F. Boccuzzi, (2005) *Appl Catal B Env* 57:201**
- 38 **T. V. Choudhary, E. Aksoylu, D. W. Goodman, (2003) *Catal. Rev. Sci. Eng.* 45:151**
- 39 **R. A. van Santen, A. de Koster, T. Koerts, (1990) *Catal. Lett.* 7:1**
- 40 **F. Solymosi, Gy. Kutsán, A. Erdőhelyi, (1991) *Catal. Lett.* 11:149**
- 41 **F. Solymosi, A. Erdőhelyi, J. Cserényi, (1992) *Catal. Lett.* 16:399**
- 42 **M. Belgued, H. Amariglio, P. Pareja, A. Amariglio, J. Sain-Just, (1992) *Catal. Today* 13:437**
- 43 **T. Koerts, M. J. A. G. Deelen, R. A. van Santen, (1992) *J. Catal.* 138:101**
- 44 **F. Solymosi, A. Erdőhelyi, J. Cserényi, (1994) *J. Catal.* 147:272**
- 45 **F. Solymosi, J. Cserényi, (1994) *Catal. Today* 21:561**
- 46 **A. Erdőhelyi, J. Raskó, T. Kecskés, M. Tóth, M. Dömök, K. Baán, (2006) *Catal. Today* 116:367**
- 47 **J. Raskó, M. Dömök, K. Baán, A. Erdőhelyi, (2006) *Appl. Catal. A: Gen.* 299:202**
- 48 **A. C. Basagiannis, P. Panagiotopoulou, X. E. Verykos, (2008) *Top. Catal.* 51:2**
- 49 **A. S. K. Hashmi, G. J. Hutchings, (2006) *Angew. Chem. Int. Ed.* 45:7896**
- 50 **J. G. Hardy, M. W. Roberts, (1971) *Chem. Commun.* 494**
- 51 **M. W. Roberts, T. I. Stewart, (1970) *Proceedings of Chemisorption and Catalysis, Institute of Petroleum***
- 52 **P.-Y. Sheng, G. A. Bowmaker, H. Idriss, (2004) *Appl. Catal. A: Gen.* 261:171**
- 53 **Y. Guan, E. J. M. Hensen, (2009) *Appl. Catal. A: Gen.* 361:49**
- 54 **A. M. Rouhi, (1995) *Chem. Eng. News* 73:37**
- 55 **J.-L. Li, X.-G. Zhang, T. Inui, (1996) *Appl. Catal. A: Gen.* 147:23**
- 56 **T. Fleish, (1997) *Stud. Surf. Sci. Catal.* 107:117**
- 57 **G. A. Oláh, Á. Molnár, (2003) *Hydrocarbon Chemistry, Wiley, New York***
- 58 **A. Kecskeméti, R. Barthos, F. Solymosi, (2008) *J. Catal.* 258:111**
- 59 **A. Széchenyi, F. Solymosi, (2009) *Catal. Lett.* 127:13**
- 60 **V. V. Galvita, G. L. Semin, V. D. Belyaev, T. M. Yurieva, V. A. Sobyenin, (2001) *Appl. Catal. A: Gen.* 216:85**
- 61 **K. Takeishi, H. Suzuki, (2004) *Appl. Catal. A: Gen.* 260:111**

- 62 **T. Nishiguchi, K. Oka, T. Matsumoto, H. Kanai, K. Utani, S. Imamura, (2004) *Appl. Catal. A: Gen.* 301:66**
- 63 **K. Faungnawakij, Y. Tanaka, N. Shimoda, T. Fukunaga, S. Kawashima, R. Kikuchi, K. Eguchi, (2006) *Appl. Catal. A: Gen.* 304:40**
- 64 **T. Kawabata, H. Matsuoka, T. Shishido, D. Li, Y. Tian, T. Sano, K. Takehira, (2006) *Appl. Catal. A: Gen.* 308:82**
- 65 **T. A. Semelsberger, K. C. Ott, R. L. Borup, H. L. Greene, (2005) *Appl. Catal. B: Environ.* 61:281**
- 66 **T. A. Semelsberger, K. C. Ott, R. L. Borup, H. L. Greene, (2005) *Appl. Catal. B: Environ.* 65:291**
- 67 **N. Laosiripojana, S. Assabumrungrat, (2007) *Appl. Catal. A: Gen.* 320:105**
- 68 **T. Fukunaga, N. Ryomon, S. Shimazo, (2008) *Appl. Catal. A: Gen.* 348:193**
- 69 **Gy. Halasi, T. Bánsági, F. Solymosi, (2009) *ChemCatChem* 1:311**
- 70 **K. Faungnawakij, N. Shimoda, T. Fukunaga, R. Kikuchi, K. Eguchi, (2009) *Appl. Catal. Environ.* 92:341**
- 71 **J. H. Choi, K. J. Jeong, Y. Dong, J. Han, T. H. Lim, J. S. Lee, Y. Sung, (2006) *J. Power Sources* 163:71**
- 72 **C. Fellay, P. J. Dyson, G. Laurenczy, (2008) *Angew. Chem. Int. Ed.* 47:3966**
- 73 **G. C. Bond, (1962) *Catalysis by Metals; Academic: London***
- 74 **P. Mars, J. J. F. Scholten, P. Zwietering, (1963) *Adv. Catal.* 14:35**
- 75 **Z. G. Szabó, F. Solymosi, (1960) *Acta. Chim. Hung.* 25:145**
- 76 **J. M. Trillo, G. Munuera, J. M. Criado, (1972) *Catal. Rev.* 7:51**
- 77 **Z. G. Szabó, F. Solymosi, (1961) *Actes Congr. Int. Catal.* 2:1627**
- 78 **F. Solymosi, (1968) *Catal. Rev.* 1:233**
- 79 **Á. Koós, F. Solymosi, (2010) *Catal. Lett.* 138:23**
- 80 **X. Zhou, Y. Huang, W. Xing, C. Liu, J. Liao, T. Lu, (2008) *Chem. Commun.* 3540:354**
- 81 **M. Ojeda, E. Iglesia, (2009) *Angew. Chem. Int. Ed.* 48:4800**
- 82 **D. A. Bulushev, S. Beloshapkin, J. R. H. Ross, (2010) *Catal. Today* 154:7**
- 83 **F. Solymosi, Á. Koós, N. Liliom, I. Ugrai, (2011) *J. Catal* 279:213**
- 84 **A. Boddien, F. Gärtner, R. Jackstell, H. Junge, A. Spannenberg, W. Baumann, R. Ludwig, M. Beller, (2010) *Angew. Chem. Int. Ed.* 49:8993**
- 85 **C. Fellay, P. J. Dyson, G. Laurenczy, (2008) *Angew. Chem. Int. Ed.* 47:3966**
- 86 **S. Enthaler, J. von Langermann, T. Schmidt, (2010) *Energy Environ. Sci.* 3:1207**
- 87 **W. B. Kim, G. J. Rodriguez-Rivera, S. T. Evans, T. Voith, J. J. Einspahr, P. M. Voyles, J. A. Dumesic, (2005) *J. Catal* 235:327**

- 88 **T. Lear, R. Marshall, J. A. Lopez-Sanchez, S. D. Jackson, T. M. Klapötke, M. Bäumer, G. Rupprechter, H.-J. Freund, D. Lennon,** (2005) *J. Chem. Phys.* 123:174706
- 89 **E. D. Park, J. S. Lee,** (1999) *J. Catal.* 186:1.
- 90 **A. Karpenko, R. Leppelt, V. Plzak, R.J. Behm,** (2007) *J. Catal.* 252:231
- 91 **P. Burroughs, A. Hamnett, A. F. Orchard, G. Thornton,** (1976) *J. Chem. Soc. Dalton Trans* 1686
- 92 **J. P. Holgado, R. Alvarez, G. Munuera,** (2000) *Appl. Surf. Sci.* 161:301
- 93 **M. Skoda, M. Cabala, I. Matolínová, K. C. Prince, T. Skála, F. Sutara, K. Veltruská, V. Matolín,** (2009) *J. Chem. Phys.* 130:034703
- 94 **G. Busca, J. Lamotte, J. C. Lavalley, V. Lorenzelli,** (1987) *J Am Chem Soc* 109:5197
- 95 **A. Badri, C. Binet, J. C. Lavalley,** (1997) *J Chem Soc Faraday Trans* 93:1159
- 96 **E. Finocchio, M. Daturi, C. Binet, J. C. Lavalley, G. Blanchard,** (1999) *Catal Today* 52:53
- 97 **F. Boccuzzi, A. Chiorino, M. Manzoli, P. Lu, T. Akita, S. Ichikawa, M. Haruta,** (2001) *J Catal* 202:256
- 98 **C. Binet, M. Daturi,** (2001) *Catal Today* 70:155
- 99 **A. Trovarelli,** (2002) *Catalysis by ceria and related materials. World scientific publishing company, Incorporated, USA*
- 100 **M. A. Bartheau, R. J. Madix,** (1982) *King DA, Woodruff DP (eds) The chemical physics of solid surface and heterogeneous catalysis. Elsevier, Amsterdam,* 95 (fejezet 4)
- 101 **F. Solymosi, A. Berkó, T. I. Tarnóczy,** (1984) *Surf Sci* 141:533
- 102 **J. Hrbek, R. De Paola, F. M. Hoffmann,** (1986) *Surf Sci* 166:361
- 103 **J. L. Davis, M. A. Bartheau,** (1987) *Surf Sci* 187:387
- 104 **F. Solymosi, A. Berkó, Z. Tóth,** (1993) *Surf Sci* 285:197
- 105 **J. Greeley, M. Mavrikakis,** (2004) *J Am Chem Soc* 126:3910
- 106 **R. J. Lewis, J. Zhicheng, N. Winograd,** (1989) *J Am Chem Soc* 111:4605
- 107 **X. Guo, L. Hanley, J. T. Yates,** (1989) *J Am Chem Soc* 111:3155
- 108 **F. Solymosi, K. Révész,** (1991) *J Am Chem Soc* 113:9145
- 109 **M. Rebholz, N. Kruse,** (1991) *J Chem Phys* 95:7745
- 110 **M. Morkel, V. V. Kaichev, G. Rupprechter, H.-J. Freund, I. P. Prosvirin, V. I. Bukhtiyarov,** (2004) *J Phys Chem B* 108:12955
- 111 **M. A. Lazaga, D. T. Wickham, D. H. Parker, G. N. Kastanas, B. E. Koel,** (1993) *ACS Symp Ser* 523:90
- 112 **J. Gong, D. W. Flaherty, R. A. Ojifinni, J. M. White, C. B. Mullins,** (2008) *J Phys Chem C* 112:5501
- 113 **F. Solymosi, G. Klivényi,** (1993) *J Electr Spectr* 64:499

- 114 **J. Raskó, F. Solymosi**, (1998) *Catal Letts* 54:40
- 115 **A. Yee, S. J. Morrison, H. Idriss**, (1999) *J. Catal.* 186:279
- 116 **A. Yee, S. J. Morrison, H. Idriss**, (2000) *Catal. Today* 63:327
- 117 **M. A. Natal-Santiago, J. A. Dumesic**, (1998) *J. Catal.* 175:252
- 118 **A. P. Farkas, F. Solymosi**, (2008) *Surf. Sci.* 602:1475
- 119 **B. A. Sexton**, (1979) *Surf. Sci.* 88:299
- 120 **Q. Dai, A. J. Gellman**, (1991) *Surf. Sci.* 257:103
- 121 **D. M. A. Barteau**, (1990) *Surf. Sci.* 235:235
- 122 **J. Gong, B. Mullins**, (2008) *J. Am. Chem. Soc.* 130:16458
- 123 **S. Strbac, M. A. Ivic**, (2009) *Electrochim. Acta* 54:5408
- 124 **H. Idriss, C. Diagne, J. P. Hindermann, A. Kiennemann, M. A. Barteau**, (1995) *J. Catal.* 155:219
- 125 **P.-Y. Sheng, A. Yee, G. A. Bowmaker, H. Idriss**, (2002) *J. Catal.* 208:393
- 126 **H. Madhavaram, H. Idriss**, (2004) *J. Catal.* 224:358
- 127 **L. Bugyi, A. Oszkó, F. Solymosi**, (1996) *J. Catal.* 159:305
- 128 **F. Solymosi, L. Bugyi, A. Oszkó**, (1996) *Langmuir* 12:4145
- 129 **H. Song, U. S. Ozkan**, (2009) *J. Catal.* 261:66
- 130 **H. Song, B. Tan, U. S. Ozkan**, (2009) *Catal. Lett.* 132:422
- 131 **T. P. Bebe, J. E. Crowell, J. T. Yates**, (1988) *J. Phys. Chem.* 92:1296
- 132 **J. G. Chen, P. Basu, T. H. Ballinger, J. T. Yates**, (1989) *Langmuir* 5:352
- 133 **Á. Koós, R. Barthos, F. Solymosi**, (2008) *J. Phys. Chem. C* 112:2607
- 134 **L. Bugyi, F. Solymosi**, (1997) *Surf. Sci.* 385:365
- 135 **M. P. Kiskinova**, (1991) *Stud. Surf. Sci. Catal.* 70:1
- 136 **T. Kecskés, J. Raskó, J. Kiss**, (2004) *Appl. Catal. A* 268:9
- 137 **R. E. Eischens, W. A. Pliskin**, (1961) *Actes Congr. Int. Catal.* 2:789
- 138 **W. M. H. Sachtler, J. Fahrenfort**, (1961) *Actes Congr. Int. Catal.* 2:831
- 139 **R. J. Madix**, (1980) *Adv. Catal.* 29:1
- 140 **M. A. Barteau**, (1991) *Catal. Lett.* 8:175
- 141 **M. Mavrikakis, M. A. Barteau**, (1998) *J. Mol. Catal. A: Chem.* 131:135

9. Publikációs lista

A Ph.D. értekezés alapjául szolgáló publikációk

Hydrogen Formation in the Reactions of Methanol on Supported Au Catalysts

Gazsi, A.; Bansagi, T.; Solymosi, F.

Catal Lett. 131 (2009) 33.

MTMT azonosító: 113805

IF.: 2,021

Független hiv.: 13

Függő hiv.: 4

Adsorption and decomposition of ethanol on supported Au catalysts

Gazsi, A.; Koos, A.; Bansagi, T.

Catalysis Today 160 (2011) 70.

MTMT azonosító: 1422942

IF.: 3,407

Független hiv.: 17

Függő hiv.: 3

Production of hydrogen from dimethyl ether on supported Au catalysts

Gazsi, A.; Ugrai, I.; Solymosi, F.

Applied Catalysis A: General 391 (2011) 360.

MTMT azonosító: 1413930

IF.: 3,903

Független hiv.: 15

Függő hiv.: 3

Decomposition and Reforming of Formic Acid on Supported Au Catalysts: Production of CO-Free H₂

Gazsi, A.; Bansagi, T.; Solymosi, F.

J. Phys. Chem. 115 (2011) 15459.

MTMT azonosító: 1680533

IF.: 4,805

Független hiv.: 18

Függő hiv.: 6

A Ph.D. értekezéshez nem kapcsolódó publikációk

Decomposition and reforming of methanol on Pt metals supported by carbon Norit

Tolmacsov, P.; Gazsi, A.; Solymosi, F.

Applied Catalysis A: General 362 (2009) 58.

MTMT azonosító: 113800

IF.: 3,564

Független hiv.: 13

Függő hiv.: -

A Comparative Study of the Decomposition of Ethanol on Pt Metals Supported by Carbon

Gazsi, A.; Tolmacsov, P.; Solymosi, F.

Catal Lett. 130 (2009) 386.

MTMT azonosító: 1241673

IF.: 2,021

Független hiv.: 4

Függő hiv.: 2

Photocatalytic decomposition of formic acid and methyl formate on TiO₂ doped with N and promoted with Au. Production of H₂

Gazsi, A.; Schubert, G.; Pusztai, P.; Solymosi, F.

J. Hydrogen Energy 38 (2013) 7756.

MTMT azonosító: 2399301

IF.: 2,930

Független hiv.: 3

Függő hiv.: 3

Photocatalytic decomposition of methanol and ethanol on Au supported by pure or N-doped TiO₂

Gazsi, A.; Schubert, G.; Bansagi, T.; Solymosi, F.

Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 271 (2013) 45.

MTMT azonosító: 2399279

IF.: 2,291

Független hiv.: -

Függő hiv.: 1

Photocatalytic decomposition and oxidation of dimethyl ether over Au/TiO₂

G. Schubert, A. Gazsi, F. Solymosi

Journal of Catalysis 313 (2014) 127-134

MTMT azonosító: 2577685

IF: 6,073

Független hiv.: -

Függő hiv.: -

A közlemények összesített impakt faktora: 31,015

Független hivatkozások száma: 83

Függő hivatkozások száma: 22

A Ph.D. értekezéshez kapcsolódó előadások

Metanol bomlásának vizsgálata különböző hordozós Au katalizátorokon

Gazsi A.

Kémiai Előadói Napok

Szeged, 2010.

Preparation of carbides effective for the production of CO-free H₂

Solymosi F.; Gazsi A.;

17th International Symposium on the Reactivity of Solids

Bordeaux, 2011.

A Ph.D. értekezéshez nem kapcsolódó előadások, poszterek

Poszter: Hydrogenation activity of Pt/SBA-15 catalysts in the conversion of cyclohexene to cyclohexane

Rémiás R.; Gazsi A.; Molnár É.; Tóth T.; Kukovecz Á.; Kónya Z.; Kiricsi I.

Pannon Konferencia

Szeged, 2006

Photodecomposition of formic acid on N-doped and Au-promoted TiO₂. Production of CO-free H₂

Solymosi F.; Gazsi A.;

10th Natural Gas Conversion Symposium

Doha, 2013.

Poszter: Production of CO-free hydrogen in photocatalytic reactions

Solymosi F.; Gazsi A.;

Gordon Research Conferences, Chemical Reactions at Surfaces

Les Diablerets,

Svájc, 2013.

10. Köszönetnyilvánítás

Köszönettel tartozom témavezetőmnek, Prof. Solymosi Frigyes akadémikusnak, aki biztosította, hogy kutatásaimat az MTA Reakciókinetikai Kutatólaboratóriumban végezhettem, valamint ösztönzéséért és szakmai támogatásáért, amellyel mindvégig segítette munkámat.

Köszönöm Ugrai Imrének az IR mérések valamint Koós Ákosnak az XPS mérések elvégzését.

Hálás vagyok valamennyi munkatársamnak, akik munkájukkal és tanácsaikkal rengeteg segítséget nyújtottak a dolgozat megszületésében, és azért hogy kellemes munkahelyi légkörben dolgozhattunk együtt az elmúlt években.

Külön köszönet illeti édesanyámat a kitartó támogatásáért és belém vetett bizalmáért.